

# Proyecto Fin de Carrera

Estudio de la resistencia de depósitos de  
ceniza de biomasa en calderas de parrilla

Autor

Víctor Ruiz Ruiz

Director y ponente

Peter Arendt Jensen, CHEC, DTU Chemical Engineering

José Luis Sánchez Cebrián, Ing. Química y TMA, EINA

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2014





Danmarks  
Tekniske Universitet  
CHEC Research Centre



# **Estudio de la resistencia de depósitos de ceniza de biomasa en calderas de parrilla**

**Víctor Ruiz Ruiz**

# ESTUDIO DE LA RESISTENCIA DE DEPÓSITOS DE CENIZA DE BIOMASA EN CALDERAS DE PARRILLA

## RESUMEN

La acumulación de depósitos de ceniza en el interior de las calderas de biomasa causa problemas de eficiencia térmica y puede llegar a obstruir conductos por los que circulan los gases de combustión. Las cenizas que se generan tras la combustión de biomasa son especialmente problemáticas debido a sus bajos puntos de fusión y a las importantes concentraciones de metales alcalinos que poseen y que favorecen la corrosión de los tubos y paredes de la caldera. Debido a los problemas que causan, estos depósitos deben ser retirados con frecuencia.

Existen varios mecanismos de eliminado de depósitos de ceniza, entre los cuales el más utilizado es el de soplado. Mediante una serie de sopladores de vapor, agua o aire los depósitos son eliminados debido a las tensiones tanto mecánicas como térmicas que se inducen y que favorecen el proceso de *debonding*. El proceso de *debonding* es el más común e importante entre los procesos de desprendimiento de cenizas, y depende de la resistencia del depósito, así como de su propiedades elásticas y térmicas, de su viscosidad y de su composición química.

Estudios recientes señalan que son las propiedades de la capa interior de los depósitos las que determinan y condicionan el proceso de retirada de los mismos. Por ello el objetivo del presente proyecto es investigar la influencia que tienen la temperatura, la composición de los depósitos y las condiciones de sinterización sobre las propiedades de dicha capa, en concreto sobre la resistencia de los depósitos. Para ello se ha desarrollado un sistema y un método experimental que permita su estudio.

Con ese objetivo se han realizado las distintas tareas, como son (1) estudio bibliográfico de los distintos procesos que participan en la formación y deposición de depósitos, (2) determinar las condiciones óptimas de trabajo, (3) determinar las precauciones a tomar durante la experimentación, (4) modificar distintos componentes del montaje experimental debido a problemas en la experimentación, (5) evolución tanto de la instalación como del método experimental, (6) experimentación con distintas condiciones de temperatura y composición de las cenizas.

Tras finalizar la investigación, se ha observado que no sólo la capa interior juega un papel importante en la retirada de los depósitos, si no que la capa de óxido que se forma sobre al acero de las paredes y tubos de la caldera tiene una importancia muy elevada, especialmente a temperaturas bajas de sinterización. La resistencia de la capa de óxido en ocasiones menor que la que presenta la capa interior del depósito, por lo que se debilita antes y provoca el desprendimiento de las cenizas. Se ha observado que a temperaturas altas la capa de óxido y la capa salina reaccionan entre sí, dando lugar a un tipo de rotura diferente. El proceso de sinterización y el punto de fusión de las cenizas dependen de la composición de los depósitos.

## Tabla de contenidos

<b>1. Introducción y objetivos .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes .....</b>	<b>3</b>
2.1. Composición de la biomasa lignocelulósica y problemas asociados .....	4
2.2. Formación y deposición de las cenizas.....	6
2.2.1. Sinterizado.....	10
2.2.2. Tipos de depósitos.....	12
2.2.3. Composición de los depósitos de ceniza de biomasa .....	13
2.3. Desprendimiento y deshollinado de los depósitos de ceniza de biomasa .....	16
2.3.1. Técnicas industriales de eliminado de depósitos.....	18
<b>3. Materiales y método experimental.....</b>	<b>21</b>
3.1. Materias empleadas.....	21
3.2. Instalación experimental .....	22
3.4. Condiciones de operación, variables respuesta y experimentos realizados.....	30
<b>4. Resultados.....</b>	<b>36</b>
4.1. Resultados iniciales .....	36
4.2. Cambios en el montaje y en el proceso experimental .....	36
4.3. Resultados finales.....	40
<b>5. Resumen y conclusiones.....</b>	<b>44</b>
<b>6. Trabajos futuros .....</b>	<b>45</b>
<b>7. Referencias bibliográficas .....</b>	<b>47</b>
<b>Anexo A: Calificación del proyecto en la universidad de destino</b>	
<b>ERASMUS (DTU) .....</b>	<b>50</b>
<b>Anexo B: Memoria original (inglés) .....</b>	<b>51</b>

## 1. Introducción y objetivos

El presente Proyecto Fin de Carrera titulado 'Estudio de la resistencia de depósitos de ceniza de biomasa en calderas de parrilla' se ha realizado desde Octubre de 2013 hasta Mayo de 2014 en el CHEC Research Centre, un centro de investigación perteneciente al Departamento de Ingeniería Química e Ingeniería Bioquímica de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU). El CHEC Research Centre destaca por sus estudios en combustión y control de emisiones de gases nocivos, y es un centro pionero en el estudio de combustión de biomasa para producción de energía eléctrica y térmica.

En los últimos años, las investigaciones en el CHEC Research Centre se han centrado en el estudio de procesos derivados de la combustión de distintos tipos de biomasa y de su co-combustión con carbón. Las investigaciones se han centrado sobre todo en el estudio de la formación, deposición y retirada de los depósitos que forman las cenizas en las superficies convectivas en el interior de la caldera.

Son estas últimas investigaciones las que motivan la realización de este proyecto. La combustión de biomasa genera grandes cantidades de cenizas con un alto contenido en compuestos alcalinos, estas cenizas se acumulan formando depósitos con bajos puntos de fusión. La formación de depósitos de ceniza durante la combustión en calderas de biomasa produce problemas de eficiencia térmica y pueden llegar a bloquear conductos de paso de los gases de combustión. Debido a los problemas que causan, los depósitos deben ser retirados periódicamente y de la forma más eficiente posible, para reducir los costes de limpieza. Estas últimas investigaciones señalan que las propiedades de la capa interior de los depósitos, formada principalmente por sales, influyen de una manera muy notoria en el proceso de retirada de los depósitos. Por ello, este proyecto se ha centrado en el estudio de las propiedades de dicha capa, en concreto en el estudio de la fuerza de adhesión y la resistencia de los depósitos.

Ésta es la primera vez que se ha tratado de medir la resistencia de los depósitos de ceniza, por lo que al ser un estudio pionero y al haberse partido prácticamente desde cero, gran parte del proyecto se ha centrado en el desarrollo del equipo y del método experimental.

Así pues, los objetivos establecidos para el presente Proyecto Fin de Carrera son:

- Diseño y desarrollo de un equipo que permita simular las condiciones en el interior de una caldera de parrilla para biomasa y que permita medir la resistencia de los depósitos.
- Diseño y desarrollo de un método experimental que permita estudiar las distintas propiedades de la capa salina que se sitúa en el interior del depósito.
- Determinar en qué medida influye la temperatura, la composición de las cenizas, y las condiciones de sinterización en la resistencia del depósito de ceniza.

Para llevar a cabo los anteriores objetivos se han realizado las siguientes tareas:

- Estudio bibliográfico de los distintos procesos que participan en la formación y deposición de depósitos.
- Determinar las condiciones óptimas de trabajo.
- Determinar las precauciones a tomar durante la experimentación: manipulación de sustancias químicas, trabajos a altas temperaturas.
- Modificar distintos componentes del montaje experimental debido a problemas en la experimentación.
- Evolución tanto de la instalación como del método experimental.
- Experimentación con distintas condiciones de temperatura y composición de las cenizas.
- Extracción de conclusiones acerca de las tareas realizadas.

Este documento está estructurado en Memoria y Anexos. En la Memoria se presenta una síntesis del trabajo realizado a lo largo del proyecto, y en los Anexos se facilita la calificación obtenida en la Universidad Técnica de Dinamarca y la memoria en inglés.

Tras el apartado de 'Introducción y objetivos', la Memoria se compone de una sección de 'Antecedentes' en la que se exponen los conocimientos previos necesarios para comprender el estudio que se ha realizado, seguida por otra parte en la que se describen los 'Materiales y método experimental'. En la sección 'Resultados' se exponen y analizan los datos obtenidos, para finalizar con el apartado 'Resumen y conclusiones'. Se ha incluido también un apartado con los 'Trabajos futuros' que podrían dar continuación a esta investigación.

## 2. Antecedentes

La escasez de los combustibles fósiles, la preocupación por su agotamiento, la contaminación ambiental debido a las emisiones procedentes de su combustión y la dependencia energética que generan, impulsan el desarrollo de las energías renovables.<sup>1</sup>

Actualmente las fuentes de energía más importantes son el petróleo, el carbón y el gas natural.<sup>2</sup> Sin embargo el uso de fuentes de energía alternativa se está incrementando debido a los efectos negativos de la energía no renovable (emisiones de CO<sub>2</sub>, efecto invernadero, etc.), a lo que hay que sumar el incremento de la demanda de energía a nivel mundial y la escasez de los minerales fósiles. Por ello el uso de biomasa como combustible para la producción de energía eléctrica ha aumentado en los últimos años.<sup>3</sup>

La madera, residuos agrícolas y estiércol continúan siendo la fuente principal de energía y, en parte, de materias primas para muchas actividades en países poco industrializados. Sin embargo, en los países industrializados el petróleo y otros combustibles fósiles no sólo constituyen la principal fuente energética sino que también son los sustratos casi exclusivos de la industria química. Por ello, la biomasa, como base material de dicha industria, es también una alternativa potencial a los combustibles fósiles.<sup>3</sup>

El uso de biomasa como fuente de energía tiene ventajas tanto económicas, como medioambientales y sociales. Se reducen emisiones de gases perjudiciales para la atmósfera como CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, es una de las energías más baratas, se consigue un ahorro neto con respecto al gasto en combustibles fósiles, y se reduce la dependencia económica de los mismos.<sup>4</sup>

Los biocombustibles sólidos más importantes, son los constituidos por materiales lignocelulósicos procedentes del sector agrícola o forestal. La paja, los restos de poda de vid, olivo o frutales, la leña, los cultivos leñosos de rotación corta, las cortezas y los restos de podas y aclareos de los bosques son la materia empleada en la elaboración de biocombustibles sólidos de origen agrario. Cáscaras de frutos secos, huesos de aceitunas y de otros frutos, residuos procedentes de la extracción del aceite de orujo en las almazaras, restos de las industrias del corcho, constituyen una materia prima de calidad para utilizarla como biocombustible sólido. Mediante la combustión de esta biomasa se obtiene energía que se aprovecha directamente como energía térmica o se transforma en energía eléctrica.<sup>5</sup>

A pesar de todas las ventajas que ofrece la biomasa como combustible, también es causante de importantes problemas técnicos, especialmente la paja. Debido al alto contenido de K y Cl de este tipo de biomasa, se generan cenizas con bajo punto de fusión que a 700-800°C empiezan a ablandarse y tener propiedades corrosivas, por ello hay que tener en cuenta el impacto de la deposición de dichas cenizas en el sistema. En caso de una abundante deposición de cenizas se puede producir un fallo que desencadene en una parada de la caldera. En este caso será necesaria una costosa limpieza manual de las superficies de transferencia de calor. En cualquier caso, sea paja el combustible utilizado o no, se deben eliminar los depósitos de ceniza para evitar obstrucciones y mejorar el rendimiento de la caldera, ya que dichos depósitos quedan adheridos tanto en las paredes



de la caldera como en la superficie de los tubos de los intercambiadores de calor dificultando una buena transferencia de calor.<sup>1</sup>

El proceso por el cual se eliminan los depósitos de cenizas se conoce como deshollinado. En este proceso los depósitos se separan de las superficies de transferencia de calor, y depende de las condiciones en la caldera y de las propiedades del mismo depósito. La capa que determina que el depósito se desprenda es la capa interior, rica en sales.<sup>6</sup>

Los procesos más importantes por los que se produce el desprendimiento de los depósitos de ceniza son: erosión, desprendimiento por gravedad (la fuerza gravitatoria supera la fuerza de adhesión entre el depósito y la superficie de la caldera), desprendimiento debido a cambios de temperatura (debido a diferencias en el coeficiente de dilatación térmica entre el depósito y la superficie), procesos mecánicos induciendo tensiones en el depósito mediante vibraciones, y procesos de soplado. Estos procesos se pueden agrupar en dos grandes tipos: procesos naturales y procesos artificiales. Entre los procesos naturales se encontraría la erosión, o los relacionados con los cambios de temperatura, mientras que entre los artificiales se encuentra el proceso más importante, el de soplado mediante vapor, agua o aire.<sup>1</sup>

Tomando como referencia el carbón, ya que es el combustible más común en las centrales térmicas, la biomasa presenta importantes diferencias. La biomasa tiene un mayor nivel de humedad, menor poder calorífico y contiene mayor concentración de cloro, potasio, sodio y azufre. El problema que plantea la mayor concentración de estas sustancias en la biomasa es que durante la combustión se forman cloruros alcalinos que dan lugar a cenizas con menores puntos de fusión y que causan problemas de corrosión y una alta deposición de cenizas. Como ya se ha comentado, en caso de una alta acumulación de depósitos la eficiencia eléctrica se verá limitada debido a la menor transferencia de calor. De manera que en cualquier caso los depósitos deben ser eliminados de la instalación para evitar obstrucciones y mejorar el rendimiento de la caldera. Todas estas características se deben tener en cuenta en el diseño de una caldera cuando vaya a ser destinada al uso con biomasa.<sup>7</sup>

La biomasa ha tenido un impacto enorme en el campo de la energía y debido al continuado aumento de su uso, el estudio de la biomasa ha crecido impulsado por el mismo. Por ello este estudio se centrará en el análisis de la biomasa, en concreto el estudio de las fuerzas de adhesión en los depósitos de biomasa y su influencia en el proceso de sinterización.<sup>8</sup>

## **2.1. Composición de la biomasa lignocelulósica y problemas asociados**

El primer paso para la aplicación de un combustible es determinar su composición química. La composición química de un combustible determina sus propiedades, calidad, aplicaciones y problemas medioambientales que pueda causar su combustión.

La biomasa está formada de cantidades variables de celulosa, lignina, hemicelulosa y otros componentes más minoritarios (lípidos, proteínas, azúcares, almidón y agua). La celulosa es un polisacárido con estructura linear, en la que se establecen múltiples puentes

de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas de glucosa formando fibras. La hemicelulosa tiene una estructura similar a la celulosa, pero es un polisacárido compuesto a partir de más de un tipo de monómero como glucosa, galactosa o fructosa. A diferencia de la celulosa y la hemicelulosa, la lignina es un polímero aromático. A la unión de lignina, celulosa y hemicelulosa se le llama 'lignocelulosa', y representa la materia prima renovable más abundante de la Tierra.<sup>7</sup>

Es importante conocer el porcentaje de N, S y Cl que tiene cada tipo de biomasa para estudiar el impacto medioambiental que provoca su combustión; así como las cantidades de C, H y O, para poder estimar el poder calorífico de la biomasa en cuestión.

La madera fresca normalmente supera el 50% de humedad (expresado como el porcentaje de agua sobre el peso total), la paja y los cereales contienen un 40% de humedad después de la cosecha, sin embargo, si se deja secar durante 2 o 3 días, la humedad disminuye debido a la evaporación, incrementándose el contenido neto de energía. Como es lógico, la biomasa presenta una mayor humedad que el carbón.

**Tabla 1:** Composición química de la biomasa (base seca).<sup>5</sup>

<b>Biomasa</b>	<b>C(% en peso)</b>	<b>H(% en peso)</b>	<b>O(% en peso)</b>	<b>S(% en peso)</b>	<b>N(% en peso)</b>	<b>Cenizas (% en peso)</b>	<b>Cl(mg/kg)</b>	<b>K(mg/kg)</b>
<b>Madera de coníferas</b>	50	6	40	0,09	0,7	3,3	310	1570
<b>Maderas tropicales</b>	52,4	5,7	39,8	0,01	0,3	1,8	50	3380
<b>Olivo</b>	49,8	6	40,4	0,06	0,7	3	350	8710
<b>Paja de trigo</b>	45,6	5,7	40	0,09	0,7	7,9	2210	16200
<b>Paja de cebada</b>	45,6	5,6	42,5	0,09	0,5	5,7	4720	16700
<b>Tabaco</b>	49,2	5,7	42,1	0,04	0,6	2,4	150	2830

La Tabla 1 muestra la composición de diferentes tipos de biomasa. La biomasa tiene un menor porcentaje de carbono pero el contenido en oxígeno es muy superior al del carbón. El porcentaje de hidrógeno es algo más elevado en la biomasa que en el carbón.<sup>7</sup>

El contenido de energía de un combustible se especifica mediante dos valores, el poder calorífico superior (PCS) y el poder calorífico inferior (PCI). El poder calorífico inferior de la biomasa seca se encuentra entre los 17 y los 21 MJ/kg. Como es lógico, el poder calorífico disminuye al aumentar la humedad de la muestra; con más del 60% de humedad el poder calorífico de la madera está entre 6 y 18 MJ/kg, mientras que el poder calorífico de la madera seca con un 15-20% de humedad está entre 14 y 15,2 MJ/kg. En caso de querer conocer el poder calorífico de una muestra específica de biomasa, se debe conocer su PCS, la humedad de la muestra y el contenido de hidrógeno.<sup>7</sup>

Siempre tomando como referencia el carbón, la biomasa contiene mayor porcentaje de materias volátiles, por ejemplo, la madera tiene un 76% de materias volátiles mientras que el lignito tiene un 52% y la hulla un 23%, como valores típicos. Cuando la biomasa se calienta hasta alcanzar la temperatura de ignición, se inicia la combustión, la materia volátil se libera y se quema. La materia residual que resulta de la combustión son las cenizas, compuestas por sustancias inorgánicas no combustibles. En general el contenido de cenizas en la biomasa no supera el 5% en peso, pero, como se puede observar en la Tabla 1, algunas biomasa como la paja tienen un mayor contenido de cenizas.<sup>7</sup>

El contenido de azufre en la biomasa es menor que en el carbón, por lo que en su combustión se expulsaran menor número de gases nocivos para el medio ambiente. Parte del SO<sub>2</sub> formado durante la combustión reacciona con las cenizas, por lo que una importante cantidad de azufre se retira al mismo tiempo que las cenizas. También hay que tener en cuenta la presencia de otras sustancias como el cloro, cuyo contenido en mayor en la biomasa que en el carbón. El contenido en nitrógeno depende del tipo de biomasa que se utilice como combustible: la madera contiene un menor porcentaje de nitrógeno que el carbón, mientras que la paja contiene tanto nitrógeno como la hulla.<sup>7</sup>

A pesar de que la biomasa presenta grandes ventajas como combustible, como su bajo contenido en azufre, plantea otros inconvenientes. La biomasa puede tener un contenido significativo de cloro, lo que puede provocar tanto problemas operacionales como medioambientales. El mayor contenido de cloro se encuentra en la paja; mientras que en la madera el contenido de cloro es muy bajo, las plantas herbáceas pueden tener mayor cantidad de cloro que el carbón.<sup>8</sup>

Es muy importante conocer la composición de la biomasa que se va a utilizar (porcentaje de materia volátil, contenido de carbono fijo y contenido en cenizas) con el objetivo de estudiar el fenómeno de combustión de biomasa. Por ejemplo, un alto contenido en cenizas puede causar problemas de combustión, un alto contenido de materia volátil mejora las condiciones de combustión, un bajo punto de fusión de las cenizas puede propiciar la formación de escoria de cenizas, y un alto contenido de carbono fijo y de materia volátiles incrementa el poder calorífico del combustible.<sup>7</sup>

Según la composición de las cenizas, la biomasa se puede clasificar en tres grupos dependiendo de su composición:

- Cenizas ricas en Ca y K, y pobres en Si: la madera es el ejemplo más típico.
- Cenizas ricas en Si y Ca: pertenecen a este grupo las plantas herbáceas, como la caña, el cardo, el miscanto o la paja.
- Cenizas ricas en Ca, K y P: pertenecen a este grupo los girasoles y la colza.

## **2.2. Formación y deposición de las cenizas**

Durante la combustión de un combustible sólido, la materia inorgánica e incombustible se va transformando en compuestos intermedios sólidos, líquidos y gaseosos. El proceso de combustión, la composición del combustible, las condiciones físicas que se den en el interior de la caldera, y el diseño de la misma, determinarán la

composición y el tipo de cenizas resultan de la combustión. Las partículas de cenizas secas y cenizas volantes serán las que formen los diferentes depósitos en las paredes de la caldera.<sup>9</sup>

Estos depósitos son heterogéneos y porosos, y están formados de numerosos materiales distintos. Su formación tiene lugar en las paredes de la caldera y en las superficies de transferencia de calor durante la combustión. Durante dicho proceso, en los depósitos tienen lugar una serie de reacciones químicas, como la sinterización, que contribuyen a la formación del depósito.<sup>10</sup>

Como ya se ha comentado anteriormente, el principal problema que genera la formación de estos depósitos es la pérdida de eficiencia. La transferencia de calor entre los gases de combustión y el vapor se ve afectada por el crecimiento de las distintas capas del depósito de ceniza y por la frecuencia e intensidad de la limpieza que tenga lugar en las superficies de transferencia.<sup>11</sup>

Una parte de estas cenizas se depositan en el fondo de la caldera, las cuales son conocidas como cenizas de fondo, y otras son transportadas a través de la caldera por el flujo de gases de combustión (cenizas volantes).<sup>12</sup> Que las cenizas se queden en el fondo de la caldera o se conviertan en cenizas volantes dependerá de las distintas condiciones dentro de la caldera.

En el caso del carbón, existen dos tipos de cenizas en cuanto a su tamaño. En primer lugar las más grandes, las partículas de cenizas residuales, con un diámetro medio del orden de magnitud de 10 mm, originadas a partir de inclusiones minerales en el carbón. En segundo lugar las micro partículas de ceniza más pequeñas, con un diámetro medio del orden de magnitud de 0,1 mm, originadas a partir de componentes inorgánicos volatilizados durante el proceso de combustión. En la Figura 1 se ilustran los procesos de formación de las partículas de ceniza.<sup>12</sup>

Los procesos más importantes por los cuales las cenizas son transportadas desde los gases de combustión a las paredes de tubos y depósitos son los siguientes: difusión, termoforesis e impacto.

#### - Difusión

La difusión es un proceso de transporte de partículas originado por la existencia de un gradiente de concentración. Las diferentes presiones de los gases de combustión provocadas por la diferencia de temperatura entre la superficie del tubo y de los gases que la rodean, provoca la difusión de partículas procedentes de los gases hacia las superficies conductoras.

La difusión continúa con un proceso de condensación. Una vez transportados a la superficie por difusión, las partículas de vapor pueden condensar en la superficie del depósito ya formado o en el interior de un depósito poroso. La importante cantidad de K, Cl, y S que se libera durante la combustión de la paja puede alterar considerablemente las propiedades del depósito al condensar en forma de sales. La condensación de nuevas partículas puede reducir considerablemente la porosidad del depósito aumentando las

fuerzas entre partículas haciendo más complicado el proceso de eliminación de los depósitos.<sup>9</sup>

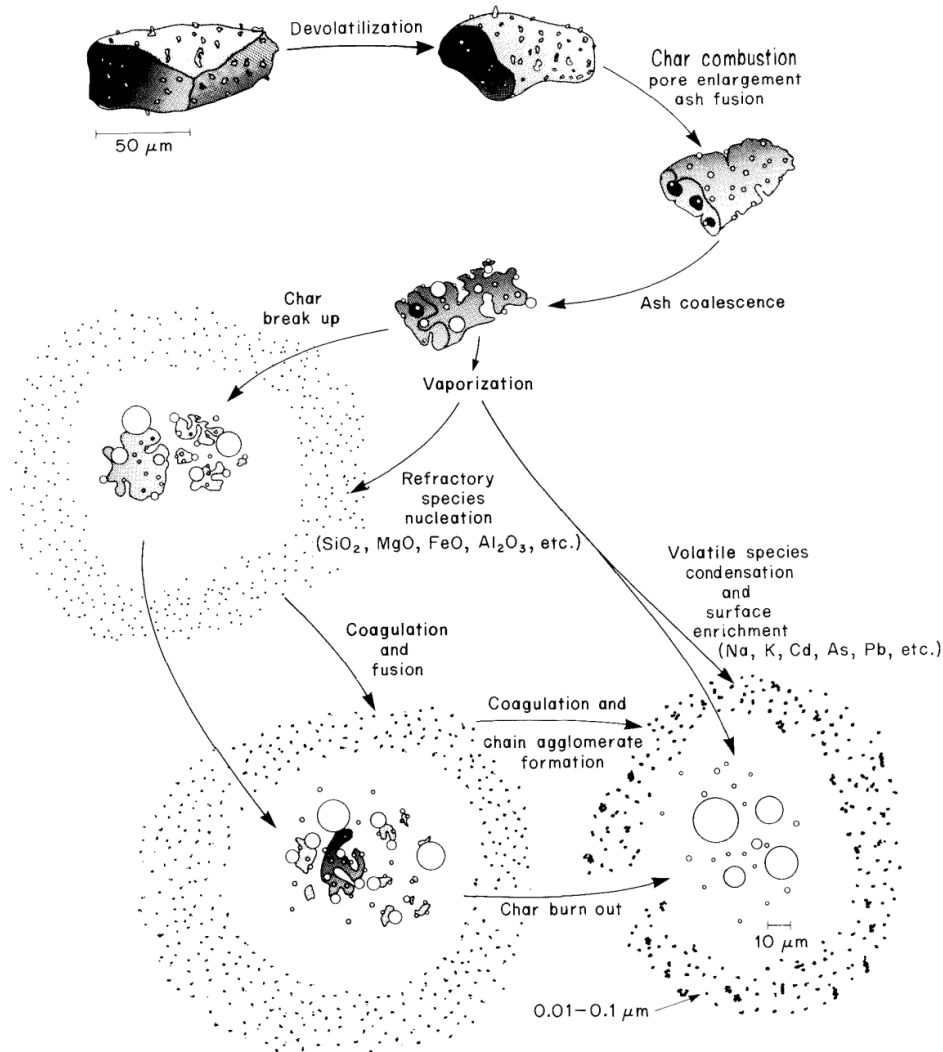


Figura 1: Procesos de formación de cenizas.<sup>13</sup>

Se pueden dar dos tipos de condensación: homogénea y heterogénea. La condensación homogénea se produce cuando existe una alta presión de los gases en la zona. Cuando la presión es más baja las partículas se condensan heterogéneamente en superficies más frías que los gases de combustión.

#### -Termoforesis

La termoforesis está relacionada con el movimiento de las partículas en un gradiente térmico desde una temperatura alta hacia una temperatura baja. Este fenómeno está causado por el choque entre las moléculas de gas que se mueven en todas la

direcciones. Como es lógico las moléculas con mayor temperatura tendrán mayor energía cinética que las que se encuentran a una temperatura menor. Los choques entre las moléculas en el lado caliente de la partícula desprenden más energía que los choques entre las moléculas más frías, lo que origina una fuerza neta sobre la partícula transportándola hacia la zona más fría, y lo que hace que la partícula acabe depositándose sobre el tubo.<sup>9</sup>

#### - Impacto

Este fenómeno tiene lugar cuando partículas grandes ( $> 10 \mu\text{m}$ ) con una gran inercia no siguen el flujo de los gases de combustión y al aproximarse a una superficie sólida chocan contra ella formando el depósito. Si la partícula tiene demasiada energía cinética puede que a pesar de chocar contra un depósito no quede adherido y continúe con el flujo de gas. La cantidad de partículas que queden adheridas depende de la geometría de la superficie contra la que choque, del tamaño y densidad de la partícula, del ángulo de impacto, así como de las propiedades del flujo de gas de combustión. Los depósitos formados por impacto son de grano grueso y forman un típico depósito con forma elíptica en la dirección del flujo de gases.<sup>14</sup>

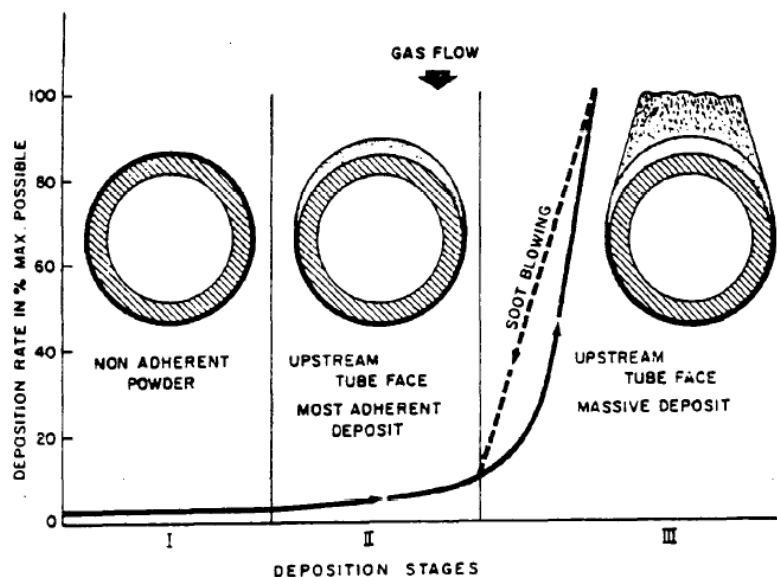


Figura 2: Distintas etapas en la deposición de cenizas: I-termoforesis, II-termoforesis y condensación, y III- impacto.<sup>15</sup>

La Figura 2 muestra el efecto de la termoforesis, la condensación y la deposición por impacto. Como se puede observar en la figura, en la tercera fase, en la cual tiene lugar la deposición por impacto el depósito de ceniza experimenta un crecimiento exponencial. Es entonces cuando se efectuaría la tarea de soplado, eliminando el depósito formado en la última fase (Figura 2). Al mismo tiempo que la masa de los depósitos crece debido a los procesos de difusión, termoforesis, y deposición por impacto, se produce simultáneamente un proceso simultaneo de desprendimiento.<sup>15</sup>

Las características físicas y químicas de los depósitos cambian constantemente durante su formación, crecimiento y maduración debido a la adición de diferentes tipos

de cenizas y a la consolidación del depósito. El proceso más importante en el desarrollo del depósito en el proceso de sinterizado.<sup>14</sup>

### **2.2.1. Sinterizado**

El sinterizado es un proceso a través del cual la unión entre partículas se hace más fuerte debido a los cambios geométricos que se producen cuando un conjunto de partículas es llevado a temperatura elevada durante un espacio de tiempo prolongado.<sup>9,16</sup>

Dos partículas en contacto forman un sistema que no se encuentra en equilibrio termodinámico, porque su energía superficial no es mínima. Si este sistema se somete a temperatura elevada durante un período de tiempo suficientemente largo, se forma un "puente" o "cuello" de materia entre las dos partículas, disminuyéndose de este modo la energía superficial del sistema. Este puente de materia se constituye debido a la transferencia de materia desde una zona de las partículas hacia otra.<sup>17</sup>

La fuerza impulsora de la sinterización es la disminución de la energía libre del sistema como consecuencia de la disminución de la energía superficial. Esta disminución de la energía superficial proviene de la disminución del área de las superficies y de la eliminación de las interfases sólido-vapor.

Durante el sinterizado tienen lugar numerosos mecanismos de transferencia de material, como el de evaporación-condensación. Este proceso es producido debido a una diferencia de presión en diferentes partes del sistema, esta diferencia de presión entre la superficie de la partícula y la superficie del cuello hace que la materia se transfiera a la zona del cuello. También puede tener lugar sinterización debido a la aparición de una masa fundida. En este caso es la cantidad de masa fundida la que determinará la velocidad a la que se formen los cuellos de grano, y si el líquido es muy viscoso el crecimiento del cuello dependerá tanto de la viscosidad como de la cantidad de masa fundida.<sup>14</sup>

Durante el proceso de sinterización se producen cambios en la porosidad del material, esto significa que un material poroso compactado da origen a un material menos poroso después de la sinterización. Los depósitos que no han sufrido sinterización están compuestos de partículas aisladas o simplemente con contacto entre ellas, no existe una unión física. Este caso se da en la capa interior de los depósitos de biomasa.<sup>17</sup>

La capa interior, que limita con la superficie de transferencia de calor, presenta típicamente una fase gaseosa y partículas sólidas. Debido a esta estructura y su porosidad, la conductividad térmica de esta capa es muy baja, causando una pobre transferencia de calor y provocando que las capas exteriores del depósito alcancen temperaturas más altas. Es por tanto la capa interior la que determina la conductividad térmica del depósito.

El sinterizado es un proceso muy a tener en cuenta debido a que la dureza de los depósitos aumenta muy considerablemente, lo cual afecta directamente al proceso de retirada de los depósitos de ceniza.<sup>14</sup>

El proceso de sinterización se puede dividir en densificación y contracción:

-Densificación.

La densificación se produce cuando una gran cantidad de fase líquida llena los poros que existen en el depósito. Se pueden diferenciar tres zonas durante la densificación: la primera corresponde con la formación de los poros, en la segunda tiene lugar una contracción de los mismos y durante la tercera fase los poros se llenan de masa fundida. La mínima densidad aparente, que corresponde con el máximo volumen de la muestra, se halla a la temperatura de sinterización característica. La temperatura de sinterización característica es aquella en la que se produce el cambio de formación de poros y cuellos de grano a la contracción de dichos poros y a su llenado por masa fundida. La temperatura de sinterización característica ofrece información del grado de sinterización que pueda tener un depósito dependiendo de la temperatura a la que se encuentre. Por encima de esta temperatura el nivel de sinterizado y la dureza de los depósitos experimentan un gran aumento.<sup>14</sup>

- Contracción

La contracción es el resultado del cambio de forma de las muestras: como ya se ha indicado anteriormente, el cuello se forma durante la primera etapa de sinterizado, mientras que la contracción y el llenado ocurren al final del proceso. Estos procesos dependen de las propiedades físicas de las cenizas, de la viscosidad, difusividad y tensión superficial de las partículas.<sup>18</sup>

Cuando existe una pequeña cantidad de masa fundida en la ceniza, ésta proporciona adhesión al depósito a través de la formación de cuellos, lo cual conduce a una densificación local de un limitado número de partículas. De esta manera la resistencia del depósito disminuye propiciando el proceso de soplado. Si existe una gran cantidad de masa fundida el efecto es el contrario resultando un depósito más resistente.<sup>18</sup>

Los depósitos que se encuentren en el sobrecalentador y en la base de la caldera (los lugares más fríos en la caldera) son duros y densos. Estos depósitos muestran la importancia que tiene la sinterización, pues es en estas zonas de la caldera donde la temperatura alcanza el punto óptimo de sinterización.

Los depósitos sufren una serie de diferentes procesos dependiendo de su posición en la caldera:

- La temperatura de los gases de combustión en la entrada y salida del sobrecalentador presentan valores típicos de 850-900°C y 550-650°C respectivamente. A estas temperaturas puede producirse fusión, sinterizado y crecimiento de grano de los depósitos de ceniza. La temperatura del metal cerca de la zona más baja del sobrecalentador se encuentra sobre los 500°C, lo que propicia una rápida sinterización. La temperatura del metal en las regiones más altas de sobrecalentador son normalmente más bajas de 450°C, de manera que los depósitos de esta zona tendrán menor grado de sinterización y serán más fáciles de eliminar.<sup>14,19</sup>



- La temperatura de los gases de combustión en la entrada de los evaporadores ronda los 600°C y los 400°C a la salida. La temperatura de la superficie de los tubos se encuentra normalmente alrededor de los 320°C, ralentizando el proceso de sinterizado del depósito. A medida que el espesor de los depósitos aumenta durante el funcionamiento de la caldera la temperatura de la capa exterior del depósito va aumentando, provocando una mayor sinterización aumentando la resistencia del depósito. Estos depósitos pueden ser eliminados por soplado, rompiendo la débil unión entre el depósito y la superficie metálica. Se pueden crear depósitos muy duros en las paredes de la caldera si la temperatura alcanza 500°C o más.<sup>19</sup>

- La temperatura de los gases de combustión en la entrada del economizador se encuentra sobre los 350-400°C, y sobre los 250-300°C en la salida. Estas temperaturas no propician un alto grado de sinterización y por lo tanto no originan problemas a la hora de su eliminación.<sup>19</sup>

Dado que este proyecto se va a centrar en el estudio de la resistencia de los depósitos de ceniza, es importante conocer cómo se forman, que procesos intervienen en su formación y que tipos de depósitos existen.

### **2.2.2. Tipos de depósitos**

Las características de los depósitos dependen de su composición, de la temperatura, la velocidad y el flujo del gas de combustión y de la temperatura de las superficies de transferencia donde se forma dicho depósito de ceniza.

El alto contenido de compuestos alcalinos en la biomasa provoca serios problemas, como las formaciones de cenizas de escoria y el *fouling*.

Existen dos tipos de depósitos:

- La formación de escorias normalmente se produce a altas temperaturas donde existe una exposición directa a las llamas.
- El fenómeno conocido como *fouling*: acumulación de depósitos en las superficies convectivas de calderas.

- Escorias

Las escorias son el resultado de fusión o sinterización de los depósitos de cenizas situados en las superficies de transferencia que se encuentran en contacto directo con las llamas, y en las zonas con mayor temperatura de la caldera.

La temperatura de las superficies de transferencia no es suficientemente alta para fundir la primera capa del depósito, formada por pequeñas partículas poco sinterizadas y por una pequeña cantidad de partículas más grandes depositadas por impacto. A medida que el depósito crece, la temperatura de la capa exterior aumenta alcanzándose el punto de fusión. Debido a la materia fundida en la superficie del depósito la mayoría de las cenizas volantes quedan adheridas a la superficie.<sup>6</sup>

Algunas calderas están específicamente diseñadas para extraer estas escorias. En el caso de que no se retiren pueden causar una reducción en la transferencia de calor debido al cambio en la conductividad térmica del sistema.

#### -Fouling

Los depósitos formados por el proceso de *fouling* están compuestos principalmente de cenizas volantes poco compactadas. Inicialmente la capa exterior del depósito es muy porosa (Figura 3) pero después, debido a la sinterización, la resistencia del depósito aumenta como función del tiempo y de la temperatura.<sup>20</sup>

Existen dos tipos de depósitos formados por un proceso de *fouling*: uno tiene lugar a altas temperaturas y otro a bajas temperaturas. El proceso de *fouling* a altas temperaturas ocurre en aquellas regiones donde se alcanzan temperaturas capaces de desestabilizar los sulfatos que forman el depósito, mientras que el proceso que se realiza a bajas temperaturas tiene lugar en las zonas más frías de la caldera (650-975°C) formando depósitos compuestos de cenizas volantes unidas entre sí por compuestos silíceos.<sup>21</sup>

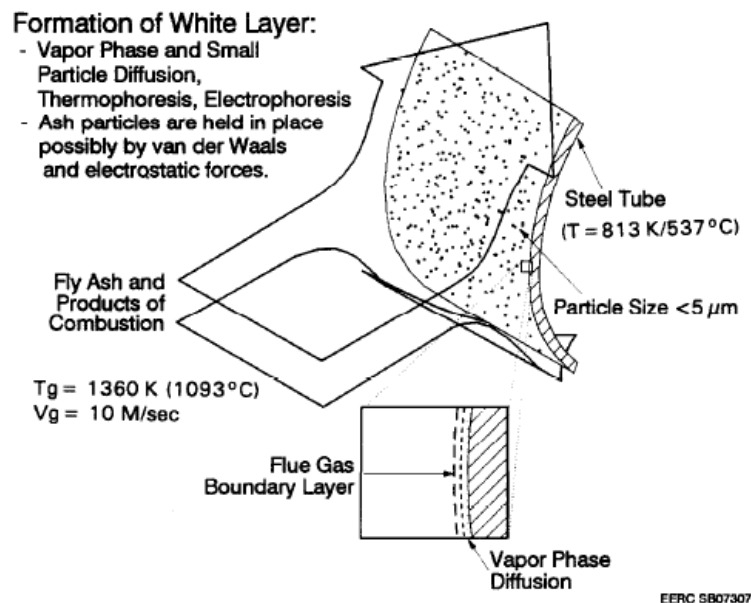


Figura 3: Formación del depósito inicial (*fouling*).<sup>15</sup>

### 2.2.3. Composición de los depósitos de ceniza de biomasa

Las diferentes propiedades que presenta la ceniza de biomasa en comparación con otros combustibles fósiles, ocasiona una particular formación y composición de sus depósitos. Durante la combustión de paja se desprenden gases con una alta concentración de K y se forman sales y silicatos con bajos puntos de fusión. Estos compuestos de potasio juegan un importante papel en la formación de los depósitos de ceniza, actuando como adhesivo entre las partículas de ceniza volante. La aparición de compuestos de potasio en los depósitos provoca que el punto de fusión disminuya, por lo que parte de las cenizas se funden.<sup>6</sup>

Las capas interiores de los depósitos que se encuentran sometidos a altas temperaturas están compuestas principalmente de sulfatos alcalinos, mientras que los depósitos situados en zonas más frías se componen de sulfatos y cloruros. La aparición de cloruros en los depósitos plantea otro importante problema: la corrosión de los tubos. Los depósitos formados en el sobrecalentador tienen una composición muy similar a la de las cenizas volantes, mientras que los depósitos formados en las paredes de la caldera son ricos en silicio y calcio.<sup>22</sup>

La capa interior de los depósitos de ceniza de paja presenta un alto contenido en cloruros y potasio, y una pequeña cantidad de silicio. La parte central está compuesta principalmente de cloruros y potasio y de una importante cantidad de silicio y calcio. Las capas exteriores están compuestas de potasio, calcio y silicio, con muy poca presencia de cloro.<sup>20</sup>

Los depósitos tienen una estructura de capas, la interior y que limita con el metal es densa y muy compacta y está formada de  $K_2SO_4$ . El  $K_2SO_4$  se forma a partir de KCl depositado en la superficie metálica y que reacciona con sulfuros ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ) formando la capa inicial de  $K_2SO_4$ .<sup>23</sup>

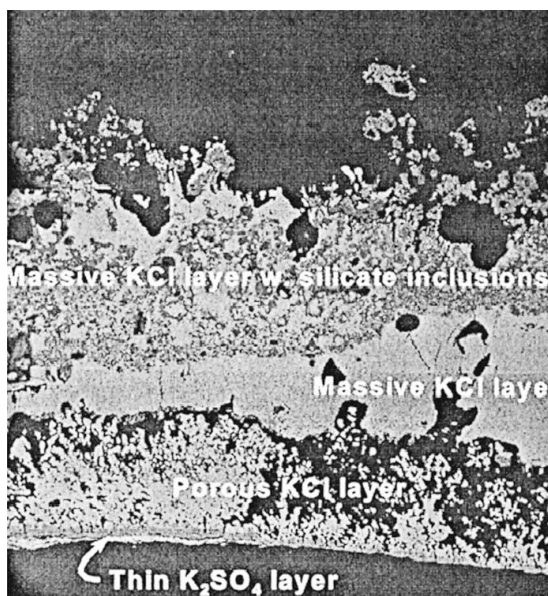


Figura 4: Imagen tomada mediante un microscopio SEM mostrando la estructura típica de un depósito de biomasa ya formado.<sup>23</sup>

En la Figura 4 se muestra la estructura típica de un depósito de ceniza y su estructura queda descrita en la Tabla 2. La Figura 4 es una imagen muy representativa de los depósitos que se van a estudiar en el laboratorio.

**Tabla 2:** Descripción de las diferentes capas de un depósito de biomasa, comenzando por la capa interior (1), situada al lado del metal.<sup>23</sup>

Descripción	Espesor
1- Capa fina de óxido de Fe/Cr	40–80 $\mu\text{m}$
2- Capa fina y densa de $\text{K}_2\text{SO}_4$ con trazas de $\text{Fe}_x\text{O}_y$	40–100 $\mu\text{m}$
3- Capa más gruesa y porosa de KCl	0.2–2.0 mm
4- Capa gruesa de KCl	0.3–1.5 mm
5- Capa gruesa de KCl con inclusiones de partículas de cenizas	0.4–2.0 mm
6- Capa porosa compuesta de partículas de cenizas volantes sinterizadas	0.2–5.0 mm

La Figura 5 aporta una idea visual de cómo evoluciona la formación de los depósitos de ceniza en los tubos de una caldera.

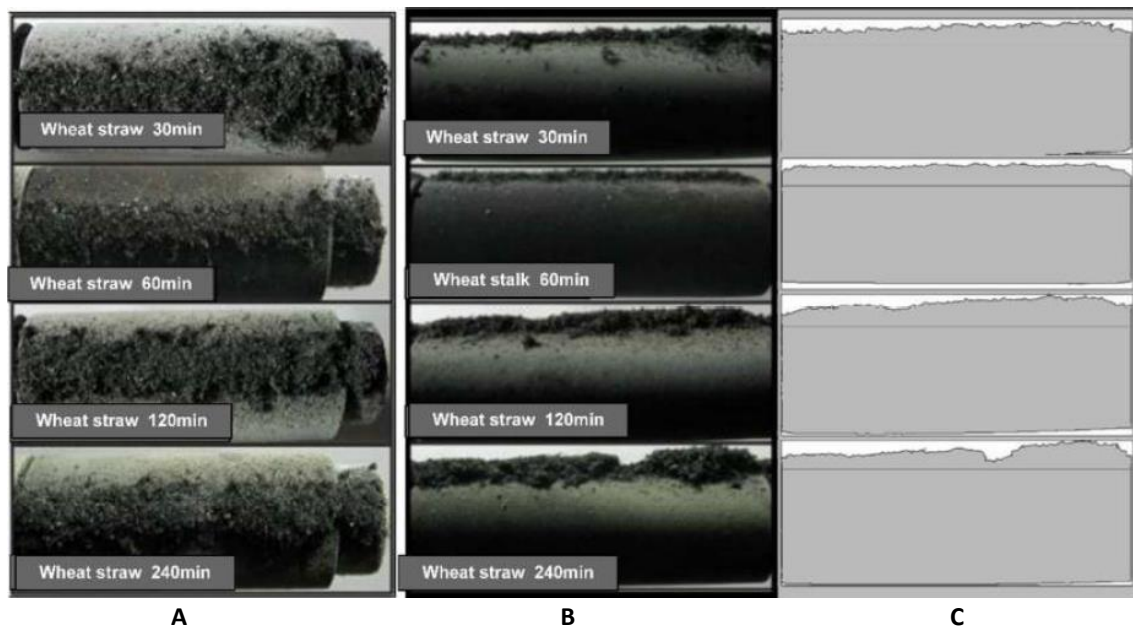


Figura. 5: Imágenes de la deposición de cenizas de paja de trigo dependiendo del tiempo transcurrido: (a) vista superior, (b) vista frontal, (c) proyección del área del depósito.<sup>24</sup>

### **2.3. Desprendimiento y deshollinado de los depósitos de ceniza de biomasa**

Como ya se ha explicado, uno de los principales problemas que plantea la acumulación de depósitos de ceniza, además de la corrosión, es la reducción de la eficiencia térmica de la caldera y el bloqueo de los conductos a través de los cuales circulan los gases de combustión provocando paradas en la caldera. Por ello se debe llevar a cabo una retirada eficiente de los depósitos para asegurar un buen funcionamiento del sistema.<sup>25</sup>

El desprendimiento o deshollinado es el proceso de eliminación de los depósitos. Durante este proceso los depósitos de cenizas se separan de la superficie metálica debido a distintas causas. Los depósitos pueden ser eliminados de las superficies de transferencia mediante métodos artificiales o por procesos naturales, sin ninguna influencia externa.

El desprendimiento natural de los depósitos puede ser causado por erosión, por la influencia de la fuerza gravitatoria o por tensiones térmicas. A la eliminación artificial de los depósitos se le denomina deshollinado, y puede ser causado por erosión (soplado) e induciendo tensiones térmicas o mecánicas en el depósito.

El proceso de desprendimiento puede tener lugar tanto en la superficie del depósito, como en el interior del mismo, y en la unión de depósito y tubo. La erosión y fundido del depósito actúan sobre su superficie, mientras que la fuerza gravitatoria y las tensiones térmicas provocan el desprendimiento desde la superficie metálica o causa la rotura de las capas interiores del depósito.

#### **-Erosión**

Los depósitos se erosionan debido al choque de partículas de cenizas volantes poco viscosas que no tienden a quedarse adheridas. La erosión es un proceso continuo en el que estas partículas, generalmente de cuarzo, chocan desgastando el depósito. La operación de soplado provoca la eliminación del depósito por erosión, particularmente cuando se utiliza vapor.

#### **-Gravedad**

El desprendimiento debido al efecto de la gravedad es causado por el propio peso de los depósitos. Cuando el peso es mayor que la fuerza de adhesión entre el depósito, o entre el depósito y la superficie metálica, se produce el desprendimiento. La influencia de este tipo de proceso en el desprendimiento de los depósitos depende de la distribución de temperaturas en la caldera, de la composición del depósito y del grado de sinterización.

Una variante, en la que también influye notablemente el peso del depósito, es el caso en el que se produzca una fusión de las cenizas. En el caso de que se formen depósitos poco viscosos, las cenizas fundidas pueden fluir hacia abajo por las paredes de la caldera. Se ha observado en diversos estudios que la fusión de los depósitos es el mecanismo más influyente en el proceso de desprendimiento de cenizas en las calderas de parrilla a más de 1000°C.

- Choque térmico

Debido a la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica entre el metal y los depósitos, un cambio brusco de temperatura puede causar diferentes dilataciones en el depósito y el metal, provocando fracturas en el depósito. Estos cambios repentinos de temperatura se producen debido a los cambios de temperatura que experimentan los gases de combustión.

- Fractura frágil

Este tipo de fracturas en el depósito se originan en la superficie cuando un chorro del soplador penetra a través de los defectos superficiales del depósito causando su ruptura. Cuando un chorro choca contra un depósito frágil, el depósito se despedaza (Figura 6).

- Despegado de los depósitos (*debonding*)

Numerosas investigaciones llevadas a cabo en calderas Tomlinson de recuperación de lejía negra Kraft, han revelado que en la zona del sobrecalentador se forman depósitos de cenizas compactos y resistentes, y que estos depósitos no pueden ser eliminados por un proceso de fractura frágil. Estos duros y densos depósitos se eliminan rompiendo la unión entre las cenizas y la superficie metálica cuando la fuerza aplicada supera las fuerzas de adhesión depósito-metal (Figura 6). En el caso de que las fuerzas de adhesión entre un depósito y la pared metálica sean pequeñas, aunque el depósito sea muy duro, se puede eliminar con un chorro a poca presión. La composición y las características térmicas que presente la capa de óxido de se forma en el metal también influye en la adhesión del depósito.

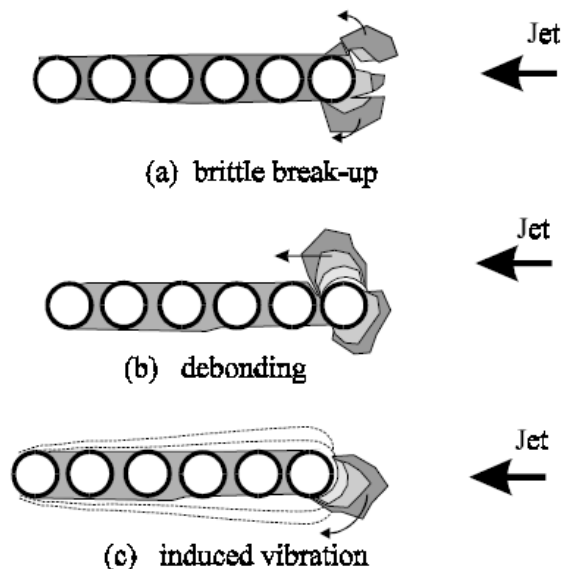


Fig. 6: Mecanismos que producen el desprendimiento de los depósitos.<sup>26</sup>

### 2.3.1. Técnicas industriales de eliminado de depósitos

El desprendimiento natural de las cenizas no es suficiente para garantizar un correcto funcionamiento de la caldera por lo que se aplican mecanismos artificiales como el soplado, el uso de ondas sonoras y de engranajes que golpean las paredes de la caldera.

#### - Soplado

El proceso más común y efectivo para eliminar los depósitos de cenizas es el proceso de soplado mediante un fluido a alta presión: agua, aire o vapor. La eliminación de los depósitos se debe a las tensiones tanto mecánicas como térmicas que se inducen mediante el soplado.<sup>16</sup>

Es importante que el proceso de soplado esté bien optimizado y sea efectivo porque el vapor que se utilice en los sopladores no se destinara a la generación de energía eléctrica, es decir, cuanto más vapor se utilice en el soplado, menos energía eléctrica se genera.

La limpieza de los tubos es útil y efectiva cuando los depósitos no han sufrido un alto grado de sinterización y no están muy unidos a la superficie. Algunos depósitos eliminados por soplado dejan la superficie de los tubos prácticamente limpia, otros depósitos más duros dejan un fino recubrimiento en los tubos que favorece la aparición y acumulación de nuevas cenizas. Por ello es tan importante el estudio y conocimiento de la formación de depósitos para poder realizar un ajuste preciso de los sopladores. Un mal ajuste de los sopladores puede producir excesivas vibraciones provocando un fallo por fatiga en los tubos, mientras que vibraciones moderadas pueden ayudar a la eliminación de los depósitos.

Durante el soplado a alta presión el vapor golpea los depósitos de ceniza. Si existe una gran diferencia entre la temperatura entre el fluido utilizado y la del depósito también se puede producir choque térmico.

Cuando un chorro golpea un depósito, se producen dos fuerzas:

- Una frontal, en la dirección del chorro;
- Una lateral, perpendicular al chorro.

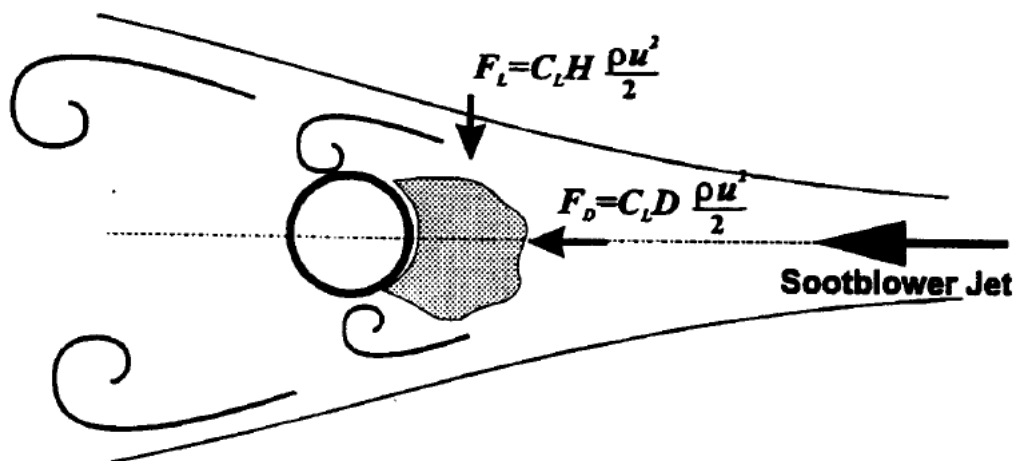


Fig. 7: Interacción entre el chorro del soplador y el depósito.<sup>16</sup>

La eliminación de los depósitos no depende únicamente de la magnitud de la fuerza aplicada, también depende de la dirección con la que se aplique dicha fuerza. Si el chorro choca frontalmente contra el depósito presionándolo contra el tubo, se producen fuerzas de compresión que por sí solas, en raras ocasiones son capaces de eliminar el depósito. Si la fuerza se produce desde un lado, las fuerzas de tracción generadas si serán capaces de eliminar el depósito. Por ello cuando el chorro choca de frente contra el depósito, la fuerza lateral es mucho más efectiva que la frontal.

Las características que determinan la capacidad para eliminar de un soplador son dos: el PIP (*Peak Impact Pressure*) y la fuerza de adhesión del depósito. Para eliminar un depósito el PIP tiene que ser mayor que las fuerzas de adhesión del depósito.

Tanto la sinterización como la temperatura a la que se encuentran los tubos tienen una importante influencia en la fuerza de adhesión del depósito y por tanto en el proceso de soplado. Un mayor grado de sinterización y una mayor temperatura en la superficie de los tubos aumenta la fuerza de adhesión y hace los depósitos más difíciles de eliminar.

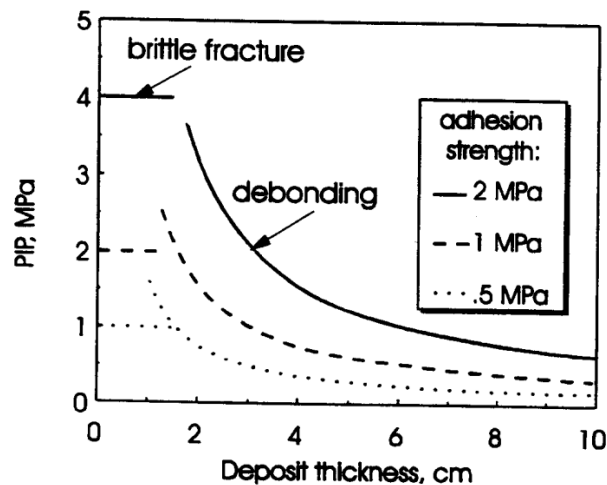


Fig. 8: PIP necesario para eliminar un depósito mediante fractura frágil y mediante *debonding*.<sup>16</sup>

En la Figura 8 se muestra la relación entre la presión de soplado y el espesor del depósito. Se puede observar cómo el espesor del depósito influye en el proceso de soplado. Hasta 2 cm de espesor el proceso más importante es el de fractura frágil y a partir de los 2 cm los depósitos se desprenden al romperse las uniones entre el depósito y la superficie mecánica.

#### - Otros mecanismos para la eliminación de depósitos

Uno de los métodos es el uso de ondas sonoras. Las ondas sonoras provocan oscilaciones en el flujo de gas, movimiento que provoca y propicia el desprendimiento de las cenizas. Las ondas sonoras rebotan en todas las superficies eliminando la posibilidad de que exista algún punto ciego como ocurre en ocasiones en el soplado. Éste método no daña las superficies de transferencia, disminuye el tiempo de inactividad de la caldera, reduce el desgaste de la caldera y minimiza el consumo de vapor y aire comprimido.



El uso de una serie de engranajes que golpean la superficie de la caldera es un método usado habitualmente en las plantas de incineración de residuos. La energía de los golpes hace que las superficies metálicas vibren y se eliminan los depósitos que están sobre ellas.

Con el objetivo de evitar problemas derivados de la deposición de depósitos se añaden aditivos al combustible que actúan cambiando la composición de las cenizas. Estos aditivos favorecen la formación de cloro en fase gaseosa y la formación de cenizas con puntos de fusión más elevados. Los aditivos que se usan generalmente son materiales ricos en Ca, S y P.<sup>9</sup>

También se utilizan otros tipos de aditivos que, por ejemplo, eliminan el potasio del combustible reduciendo la formación de depósitos en el sobrecalentador, o que dificultan el sinterizado de las cenizas.

### 3. Materiales y método experimental

#### 3.1. Materias empleadas

En este apartado se presentan los materiales que se han utilizado durante la realización del proyecto. Principalmente se han utilizado materias sólidas, aunque también se han usado gases. A continuación se detallan todos los materiales que se han utilizado a lo largo de proyecto.

##### Acero inoxidable SS304 (AISI 304)

El acero se ha utilizado para construir las piezas que simulan las paredes de la caldera. Se han construido dos tipos de piezas: un bloque de acero, que simula la superficie metálica de la caldera sobre la que se depositan las cenizas y un pequeño bloque de acero que hace las veces de las restantes capas del depósito.



Figura 9: Bloques de acero

De los bloques más pequeños, se han construido dos tamaños distintos: unos de 30x30x30 mm y otros de 15x15x30 mm. En la Figura 9 se observan los distintos bloques de acero.

##### KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y cenizas volantes

En el experimento se ha simulado la capa interior de los depósitos de cenizas empleando ‘cenizas sintéticas’ formadas a partir de KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y cenizas volantes en distintas proporciones. Tanto el cloruro de potasio como el sulfato de potasio tienen una pureza mayor del 99%. La composición de las cenizas volantes se detalla en la Tabla 3. La muestra de estas cenizas proviene de una central térmica de biomasa (paja de cereal) de la compañía DONG Energy (Dinamarca).

##### Gases utilizados

Se ha introducido una corriente gaseosa de N<sub>2</sub> y de aire en el interior del horno en el que se realizan las pruebas, con el objetivo de distribuir homogéneamente la temperatura en el interior del horno.

**Tabla 3:** Composición de cenizas volantes resultantes de la combustión de paja en una caldera de parrilla

Componente	% peso, base seca
Ca	1,3±0,1
Fe	0,044±0,024
K	43±3
Mg	0,12±0,01
Mn	0,0059±0,0005
Na	0,90±0,07
S	7,9±0,8
Si	1,1±0,2
Cl	19

### 3.2. Instalación experimental

En la Figura 10 se muestra la instalación completa, en la que se pueden diferenciar los distintos componentes del montaje. La instalación está formada principalmente por un horno (derecha) y un brazo mecánico (izquierda).



Figura 10: Montaje completo

#### Horno

Se trata de un horno eléctrico que posee tres resistencias en serie a cada lado. El horno está formado por una carcasa metálica con forma de cubo sujeta por cuatro barras metálicas que lo aíslan del suelo. Las paredes del horno están construidas de bloques de un material cerámico y que forman el interior del horno. El interior del horno tiene unas dimensiones de 30x30x30 cm y es el lugar donde se han colocado las muestras. En un lateral hay agujero pasante a través del cual se introduce la varilla del brazo mecánico en el interior del horno.

A temperaturas muy altas, la aparición de compuestos alcalinos debido a la composición de los depósitos, provoca daños muy importantes en las resistencias, por lo que se deben tomar medidas de protección. Por ello se han instalado unas piezas de un material cerámico que proteja las resistencias.

### Brazo mecánico

El brazo mecánico, como se observa en la Figura 11, se sujeta sobre una carcasa metálica -de color negro en la Figura 10- la cual está soldada y atornillada a la carcasa del horno. Sobre esta carcasa se sitúa lo que sería el propio brazo mecánico, que se divide en tres zonas: en la primera zona, si se empieza desde la izquierda, se sitúa el motor que dota de movimiento a la varilla; en la segunda zona se sitúa un sensor que mide la fuerza ejercida por la varilla en cada momento; y la tercera zona la forma el resto de la varilla. La varilla, a su vez, está formada por dos tramos, uno que va desde el motor al sensor y otro desde el sensor hasta el otro extremo. Las distintas zonas en las que se divide el brazo están delimitadas por placas de acero que guían y sujetan la varilla en su movimiento horizontal. Estas placas están sujetas a su vez a dos perfiles de aluminio, formando en su conjunto la carcasa del brazo mecánico.

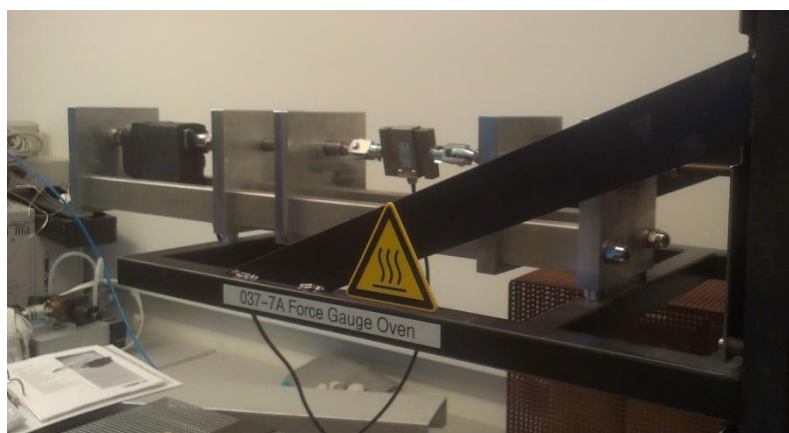


Figura 11: Brazo mecánico.

El sensor, mostrado en la Figura 13, registra las fuerzas de compresión a las que es sometido cuando el extremo de la varilla hace contacto con la muestra, situada en el interior del horno. Los datos se registran cada centésima de segundo en un ordenador a través de Lorentz, un software informático.

La barra se mueve en dirección horizontal y su movimiento se acciona mediante un interruptor que activa el funcionamiento del motor. El motor (Figura 12) tiene opciones de avance, retroceso y parada, y se puede programar a través de la caja de conexiones de la Figura 14, modificando variables como la velocidad de avance y fuerza máxima.

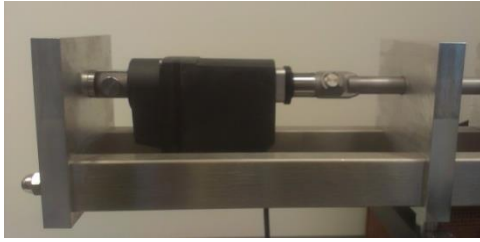


Figura 12: Motor

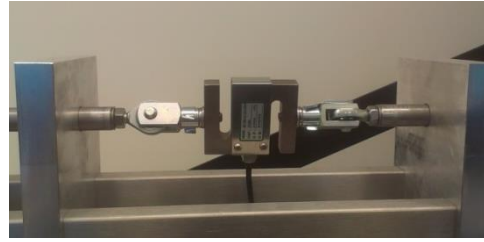


Figura 13: Sensor



Figura 14: Caja de conexiones

### Controlador

Para regular los procesos de calentamiento y enfriado del horno se ha utilizado un controlador de temperatura conectado a un termosensor situado en el centro del interior del horno. El controlador (Figura 15) permite introducir un perfil de temperatura de tres etapas, una de calentamiento, para lo que se debe introducir la velocidad de calentamiento en grados Celsius por minuto y la temperatura que se quiere alcanzar; una segunda etapa en la que se mantiene la temperatura alcanzada durante el tiempo que se programe (segundo input); y una tercera etapa de enfriamiento, que necesita la misma información que la primera etapa, con la diferencia de que ahora la temperatura descende.

Como medida de seguridad se han colocado termosensores en las resistencias eléctricas para evitar que se alcancen temperaturas demasiado altas y que éstas trabajen a potencia máxima.



Figura 15: Controlador de temperatura

A pesar de estas medidas de protección, que son únicamente indicativas, se puede dar el caso de que se programe una rampa de calentamiento demasiado elevada frente a la respuesta del sistema, que es muy lenta. Debido a que el horno está fabricado de bloques de un material cerámico y aislante, tarda mucho en ganar temperatura. Si se programa una rampa de calentamiento rápida para el sistema, llega un punto en el que el controlador detecta una diferencia muy elevada entre la temperatura de consigna y la que detecta el sensor en el interior del horno, y el sistema responde poniendo a funcionar las resistencias a máxima potencia, corriendo el riesgo de que se dañen. Este problema se ve incrementado al instalar las paredes que protegen a las resistencias de la corrosión y que aún dificultan en mayor grado que el horno aumente su temperatura. Por ello el proceso de calentamiento es muy lento y prácticamente manual; se debe parar el funcionamiento de las resistencias cuando éstas alcancen una temperatura próxima a 1000 °C para evitar su rotura.<sup>27</sup>

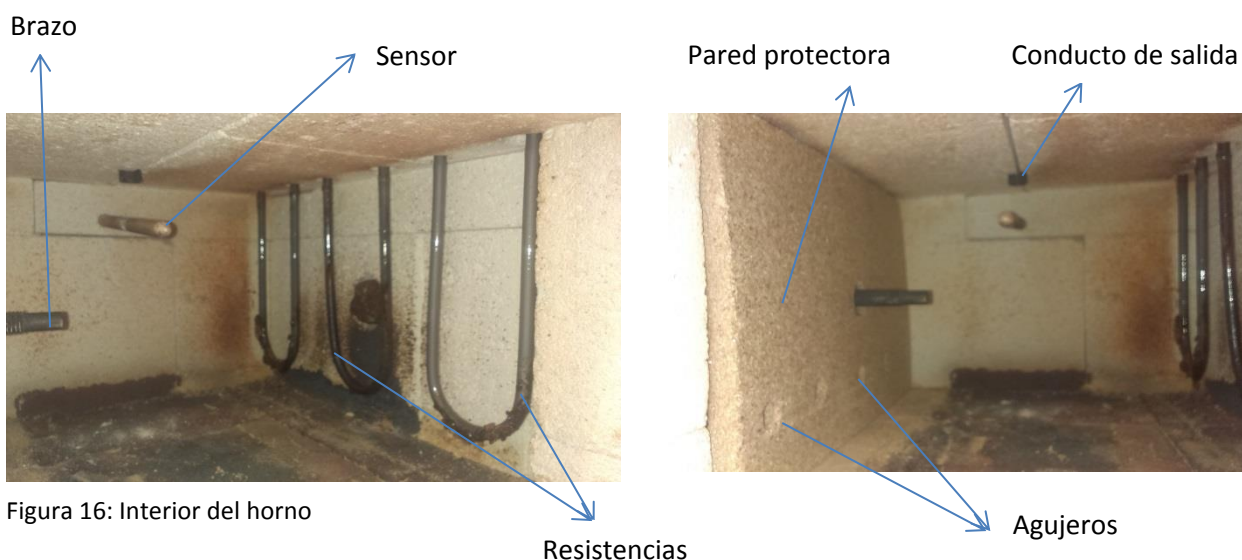


Figura 16: Interior del horno

En la Figura 16 se observa el sensor del controlador de temperatura en el fondo del horno, las resistencias y la pared protectora, entre otras cosas. Aunque no se aprecia en la figura, con la intención de poder mostrar ambos componentes, a cada lado del horno se observan las tres resistencias conectadas en serie protegidas por una pared de material cerámico a cada lado; es decir, la parte derecha se muestra sin protección y la izquierda con pared protectora.

A través del horno circula un flujo inducido de gas que ayuda a homogeneizar la temperatura en el horno. El gas se introduce en el horno por ambos laterales, distribuyendo el calor que generan las resistencias hacia el interior, atraviesa las paredes protectoras a través de una serie de agujeros y se expulsa por la parte superior. El flujo de gas se controla a través de la válvula que se muestra en la Figura 17.



Figura 17: Válvula que controla el flujo de gas en el interior del horno

### 3.3. Procedimiento experimental

Debido a que era la primera vez que se trabajaba con este sistema, ha sido necesaria una puesta a punto del conjunto. La experimentación en sí, ha sido un proceso continuo en evolución desde la primera prueba realizada hasta las conclusiones, debido a que se han introducido sucesivos cambios en el sistema. Es por ello que este Proyecto Fin de Carrera refleja la evolución tanto del método como del montaje experimental.

El procedimiento experimental se divide en tres grandes pasos, enumerados a continuación:

#### Preparación de la muestra

El objetivo del experimento es estudiar la resistencia de la capa interior de los depósitos de cenizas y que principalmente está compuesta por sales y para ello se han simulado las condiciones dentro de una caldera.

Las muestras que se han testado están compuestas por un bloque de acero, que simula la superficie metálica de la caldera sobre la que se deposita la capa salina, y un pequeño bloque de acero que hace las veces de las capas más externas del depósito. La capa interior del depósito se simula con distintas proporciones de KCl,  $K_2SO_4$  y cenizas volantes. Antes de utilizar los bloques de acero, han sido sometidos a un proceso de oxidación para formar la capa de óxido que existe en las paredes y tubos de la caldera, como se indica en la Tabla 2.

En las primeras pruebas la capa salina era heterogénea, debido a que los granos de sal no son del mismo tamaño. Tras analizar los primeros resultados se decidió homogeneizar la capa salina para conseguir una porosidad uniforme en todas las muestras.

Por lo tanto la preparación básica de la muestra consta de los siguientes pasos:

- 1- Limpiar la superficie de contacto.
- 2- Pulverizar las sales con la ayuda de un mortero.
- 3- Distribuir 1 g de 'ceniza sintética' de 1mm de espesor sobre el bloque de acero.
- 4- Colocar el bloque pequeño de acero sobre la capa salina.
- 5- Introducir la muestra en el horno.

- Cambios en la preparación de la muestra

En experimentos posteriores se ha introducido algún cambio al preparar las muestras tras el análisis de los experimentos realizados.

Con el objetivo de controlar las propiedades de la capa de óxido que se forma sobre los bloques de acero, se ha eliminado la capa de óxido de los bloques pequeños tras cada experimento y se ha formado una nueva en otro horno de forma controlada. Se han seguido cuatro procesos de oxidación diferentes: las piezas se han sometido a temperaturas de 600 °C, 700 °C y 800 °C durante dos horas y a 800° C durante ocho horas. La operación de limpieza se ha llevado a cabo con una lima de metal, eliminado por completo el óxido de la pieza.

Por lo tanto el proceso final para preparar la muestra sería el siguiente:

- 1- Lijar la superficie de contacto del bloque pequeño eliminando por completo la capa de óxido.
- 2- Someter a los bloques pequeños a un proceso de oxidación específico.
- 3- Pulverizar las sales con la ayuda de un mortero.
- 4- Distribuir 1 g de 'ceniza sintética' de 1mm de espesor sobre el bloque de acero.
- 5- Colocar el bloque pequeño de acero sobre la capa salina.
- 6- Introducir la muestra en el horno.

#### Tratamiento térmico

Estas muestras se introducen en el horno donde sufren un tratamiento térmico y la capa de sales se sinteriza uniendo ambos bloques metálicos.

Se han realizado principalmente dos tratamientos térmicos diferentes:

- **Tratamiento térmico Nº 1**

- 1- Calentar el horno hasta 700 °C.
- 2- Mantener la temperatura a 700 °C durante una hora.
- 3- Enfriar el horno hasta 400 °C (30').

La temperatura superior, en este ejemplo de 700 °C puede ser modificada según el objetivo de cada experimento.

- **Tratamiento térmico Nº 2**

- 1- Calentar el horno hasta 700 °C.
- 2- Mantener la temperatura a 700 °C durante una hora.
- 3- Sacar la muestra del horno a temperatura ambiente durante 50 minutos.
- 4- Enfriar el horno hasta 400 °C.
- 5- Introducir la muestra en el horno a 400°C durante 30 minutos

El perfil de temperatura del tratamiento térmico Nº 2 se muestra en la Figura 18. Al igual que en el tratamiento térmico Nº 1 la temperatura superior es variable.



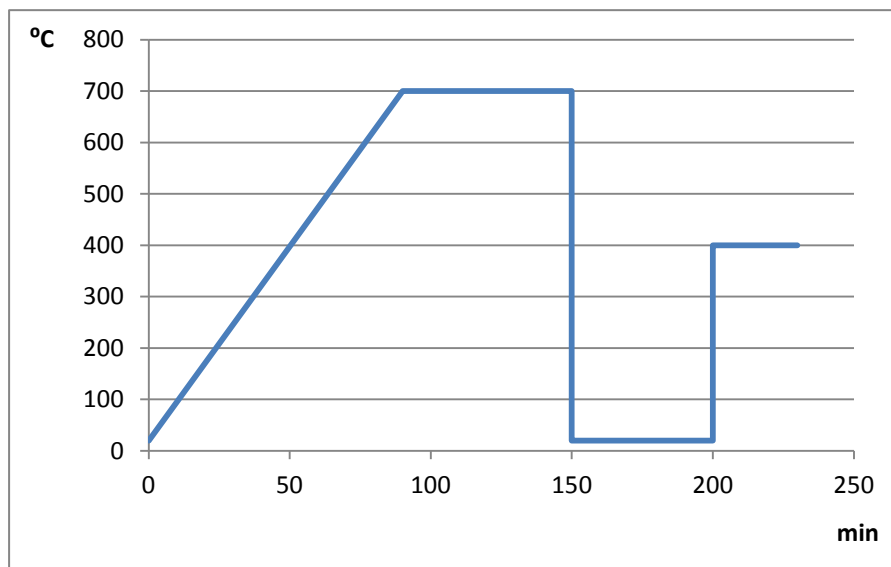


Figura 18: Perfil de temperatura del tratamiento térmico N°2

#### Medida de la resistencia del depósito

Tras finalizar el tratamiento térmico se acciona el motor, y mediante la varilla se presiona el bloque pequeño de acero hasta que la unión que ha creado la capa de sales entre ambos bloques se rompe. Las fuerzas a las que ha sido sometida la muestra quedan registradas en el ordenador a través del sensor de presión situado en el brazo.

En los primeros experimentos únicamente se colocaban dos muestras en el interior del horno, pero al introducir un segundo tratamiento térmico, se pueden introducir en el horno hasta cuatro piezas.

Existen cuatro posibles emplazamientos en el horno, a los cuales se les ha asignado un número, como se muestra en la Figura 19: las muestras con el número 1 se sitúan al fondo a la izquierda; las número 2 también en la izquierda pero en una posición más exterior, más cerca de la puerta; las número 3 al fondo a la derecha y las número 4 pegando a la puerta a la derecha. A las muestras 1 y 2 se les aplica el mismo tratamiento térmico N° 1, y las 3 y 4 se les aplica el tratamiento térmico N° 2.

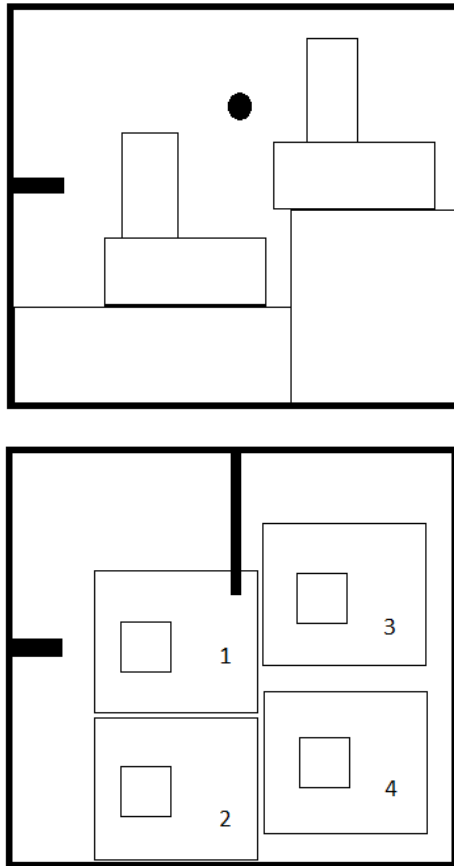


Figura 19: Esquema de la colocación de las muestras en el interior del horno. Planta (abajo) y alzado (arriba)

Cuando se empieza a enfriar el horno a 400 °C las muestras 3 y 4 se extraen del horno con la ayuda de un gancho, tomando las debidas precauciones. Cuando el horno alcanza los 400°C se realiza el primer test sobre la muestra en la posición 1. Cuando se acaba de tomar la medida del test 1 se hace retroceder el brazo, se empuja la muestra en la posición 2 hasta la posición óptima para que pueda hacer contacto con la varilla, se inicia un nuevo test en el ordenador y se acciona el interruptor de avance de la varilla. Cuando se ha acabado de realizar los dos primeros tests se extraen las muestras 1 y 2 con la ayuda del gancho. Al introducir de nuevo las muestras 3 y 4 en el horno, se colocan en el lado izquierdo para poder realizar las medidas de la misma forma que con las piezas 1 y 2.

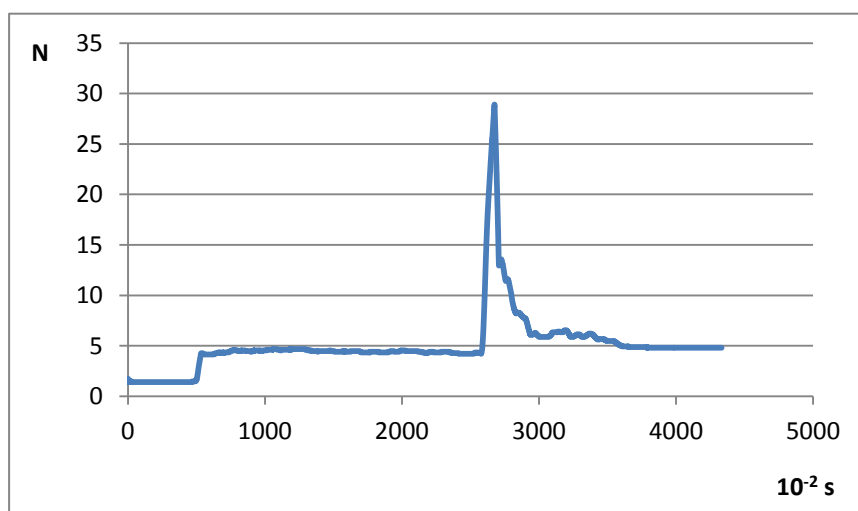


Figura 20: Evolución de la fuerza ejercida. Muestra 1.1

En la Figura 20 se muestra la evolución de la fuerza ejercida durante el test sobre la muestra 1.1. El pico representa el momento en que se rompe la unión entre la capa de sales y los bloques metálicos. Aproximadamente hasta el segundo 25, la fuerza que ejerce el brazo no empieza a crecer, ese punto representa el momento en el que la varilla entra en contacto con el bloque pequeño de acero. La fuerza constante de 5 N que aparece desde el inicio es la fuerza de rozamiento que ejercen las placas de acero que sujetan la varilla, por lo que la fuerza necesaria para romper la muestra sería la diferencia entre el pico y esta fuerza de rozamiento constante.

El primer dígito que da nombre a la muestra representa, como ya se ha indicado, la posición que ocupa la misma en el interior del horno; la segunda cifra indica el número de muestras que han sido testadas en esa posición. De esta manera la muestra 1.1 será la primera muestra que se ha testado en la posición 1, y la muestra 4.8 será la octava muestra que se ha testado en la posición 4.

### 3.4. Condiciones de operación, variables respuesta y experimentos realizados

#### Condiciones de operación

A lo largo de todo el proceso de experimentación se han ido introduciendo cambios y modificando las variables de entrada con el objetivo de determinar su influencia en la resistencia del depósito. En algunos casos las variables de entrada han sido modificadas conscientemente, mientras que en otros casos se han tenido que tener en cuenta nuevas variables que no habían sido consideradas inicialmente. En la Tabla 4 se presentan las distintas condiciones de operación de la instalación.

**Tabla 4:** Listado del conjunto de condiciones de operación empleadas.

Temperatura max.	Tratamiento térmico N° 1	600°C, 650°C, 700°C, 750°C
	Tratamiento térmico N° 2	700°C, 600°C
Composición de las cenizas	KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KCl+ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , cenizas volantes	
Porosidad del depósito	Heterogénea / Homogénea	
Tamaño de los bloques pequeños	30x30x30mm	
	15x15x30mm	Posición normal / Posición elevada
Tipo de superficie	Nueva / Vieja	
Posición de la muestra en el interior del horno	Posición 1, Posición 2, Posición 3, Posición 4	
Proceso de oxidación de los bloques de acero	600°C – 2h	
	700°C – 2h	
	800°C – 2h	
	800°C – 8h	
Tipo de gas	N <sub>2</sub> / aire	

Algunas de las variables que se han presentado en la Tabla 4 ya han sido comentadas anteriormente, otras como el ‘Tipo de superficie’ y la ‘Posición’ de los bloques de 15x15x30 serán comentadas en el apartado de Resultados.

#### Variables respuesta

La única variable respuesta de interés es la resistencia del depósito de ceniza, la fuerza necesaria para romper la unión entre los dos bloques de metal y la capa salina. El objetivo del presente proyecto es determinar la influencia que tienen las variables de entrada en la resistencia del depósito, de manera que se puedan predecir sus propiedades y comportamiento en el proceso de deshollinado.

#### Experimentos realizados

En la Tabla 5 se muestra la serie de experimentos que se ha realizado y las condiciones en las que se ha realizado cada uno. Los experimentos se presentan en orden cronológico, desde el 1 hasta el 40, por ello en las observaciones se han comentado los cambios y condiciones en las que se ha realizado cada experimento.

Si se hace una observación respecto a un experimento y no se comenta nada más al respecto en los siguientes quiere decir que el cambio se mantiene. Por ejemplo, en el experimento 2 se indica que el test se ha realizado con los bloques de 30x30x30mm; hasta que no se indique el cambio a los bloques de 15x15x30mm se seguirán usando los mismos y viceversa.

Como se ha indicado en el apartado 3.3, el nombre de cada muestra indica su posición en el horno en los casos en los que se introducen cuatro muestras en el interior

del horno, es decir, desde el experimento 8 hasta el 22. A partir del experimento 22 ha sido necesario fabricar 25 bloques (numerados de 1 al 25) de 15x15x30mm, de manera que mientras que unos son sometidos a un proceso de oxidación previo otros son testados. En este último caso la numeración de los experimentos cambia. La nueva numeración indica el número de pieza que se ha utilizado en el test en concreto y cuantas veces se ha utilizado esa pieza en total. Para el test con la muestra 14.2, se ha utilizado la pieza número 14, y ha sido la segunda vez que se utiliza.

**Tabla 5:** Experimentos realizados.

Experimento	Muestras	Comp. depósito	Tratamiento térmico	Observaciones
1	1	KCl	1	Nulo
	2	KCl	1	
2	3	KCl	1	- Porosidad heterogénea - 30x30x30mm - Flujo de N <sub>2</sub>
	4	KCl	1	
3	5	KCl	1	
	3.1	KCl	1	
4	2.1	KCl	1	
	1.1	KCl	1	
5	4.1	KCl	1	
	5.1	KCl	1	
6	1.2	KCl	1	
	2.2	KCl	1	
7	2.3	KCl	1	
	1.3	KCl	1	
8	1.4	KCl	1	- 15x15x30mm - Fuerzas < 10N
	2.4	KCl	1	
	3.2	KCl	2	
	4.2	KCl	2	
9	3.3	KCl	1	-30x30x30mm -Fuerzas > 200N Nulo
	2.5	KCl	1	
	1.5	KCl	1	
10	1.6	KCl	1	-30x30x30mm -Fuerzas > 200N Nulo
	2.6	KCl	1	
	3.4	KCl	2	
	4.3	KCl	2	

**Tabla 5:** Experimentos realizados (continuación I)

Experimento	Muestras	Comp. depósito	Tratamiento term.	Observaciones
11	1.7	KCl	1	- 15x15x30mm - Posición elevada de la muestra
	2.7	KCl	1	
	3.5	KCl	2	
	4.4	KCl	2	
12	1.8	KCl	1	
	2.8	KCl	1	
	3.6	KCl	2	
	4.5	KCl	2	
13	1.9	KCl	1	
	2.9	KCl	1	
	3.7	KCl	2	
	4.6	KCl	2	
14	1.10	KCl	1	
	2.10	KCl	1	
	3.8	KCl	2	
	4.7	KCl	2	
15	1.11	KCl	1	
	2.11	KCl	1	
	3.9	KCl	2	
	4.8	KCl	2	
16	1.12	KCl	1	-Lijado de los bloques de acero
	2.12	KCl	1	
	3.10	KCl	2	
	4.9	KCl	2	
17	5.2	KCl	1	-Avería en el horno Nulo
	5.3	KCl	1	
18	1.13	KCl	1	-Flujo de aire -Nuevo soporte metálico
	2.13	KCl	1	
	3.11	KCl	2	
	4.10	KCl	2	
19	1.14	KCl	1	-Limado de los bloques eliminando completamente la capa de óxido de la zona de contacto
	2.14	KCl	1	
	3.12	KCl	2	
	4.11	KCl	2	
20	1.15	KCl	1	
	2.15	KCl	1	
	3.13	KCl	2	
	4.12	KCl	2	
21	1.16	KCl	1	
	2.16	KCl	1	
	3.14	KCl	2	
	4.13	KCl	2	

**Tabla 5:** Experimentos realizados (continuación II)

Experimento	Muestras	Comp. depósito	Tratamiento term.	Observaciones
22	1.17	KCl	1	
	2.17	KCl	1	
	3.15	KCl	2	
	4.14	KCl	2	
23	6.1	KCl	1	-Bloques oxidados a 600°C (2h)
	7.1	KCl	1	
	8.1	KCl	1	
	9.1	KCl	1	
24	10.1	KCl	1	
	11.1	KCl	1	
	12.1	KCl	1	
	13.1	KCl	1	
25	14.1	KCl	1	-Bloques oxidados a 700°C (2h)
	15.1	KCl	1	
	16.1	KCl	1	
	17.1	KCl	1	
26	18.1	KCl	1	
	19.1	KCl	1	
	20.1	KCl	1	
	21.1	KCl	1	
27	10.2	KCl	1	-Bloques oxidados a 800°C (8h)
	11.2	KCl	1	
	12.2	KCl	1	
	13.2	KCl	1	
28	6.2	KCl	1	-Bloques oxidados a 800°C (2h)
	7.2	KCl	1	
	8.2	KCl	1	
	9.2	KCl	1	
29	14.2	KCl	1	-Bloques oxidados a 800°C (8h)
	15.2	KCl	1	
	16.2	KCl	1	
	17.2	KCl	1	
30	22.1	KCl	1	-Bloques oxidados a 800°C (2h)
	23.1	KCl	1	
	24.1	KCl	1	
	25.1	KCl	1	
31	10.3	KCl	1	-Bloques oxidados a 800°C (8h) -Tª max: 750°C
	11.3	KCl	1	
	12.3	KCl	1	
	13.3	KCl	1	
32	18.2	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	-Tª max: 700°C
	19.2	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	
	20.2	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	
	21.2	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	
33	6.3	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	-Tª max: 750°C
	7.3	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	
	8.3	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	
	9.3	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	

**Tabla 5:** Experimentos realizados (continuación III)

Experimento	Muestras	Comp. depósito	Tratamiento term.	Observaciones
34	14.3	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	1	-Tª max: 700°C
	15.3	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	1	
	16.3	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	1	
	17.3	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	1	
35	1.18	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	1	-Tª max: 650°C
	2.18	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	1	
	3.16	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	1	
	4.15	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	1	
36	22.2	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	1	-Tª max: 670°C
	23.2	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	1	
	24.2	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	1	
	25.2	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	1	
37	18.3	Cenizas volantes	1	-Tª max: 650°C
	19.3	Cenizas volantes	1	
	20.3	Cenizas volantes	1	
	21.3	Cenizas volantes	1	
38	6.4	Cenizas volantes	1	-Tª max: 600°C
	7.4	Cenizas volantes	1	
	8.4	Cenizas volantes	1	
	9.4	Cenizas volantes	1	
39	1.19	KCl	-	-Tª max: 700°C -Test a temperatura ambiente
	2.19	KCl	-	
	3.19	KCl	-	
	4.19	KCl	-	
40	14.4	KCl	-	
	15.4	KCl	-	
	16.4	KCl	-	
	17.4	KCl	-	



## 4. Resultados

En esta sección se presentan los resultados de los experimentos de forma cronológica, de acuerdo con la evolución tanto del método como del montaje experimental. De esta forma se observa como los resultados van justificando los cambios introducidos.

### 4.1. Resultados iniciales

Después de realizar algunos experimentos, se han tenido en cuenta nuevas condiciones de operación como se ha introducido en la Tabla 4: la posición de las muestras en el horno, y el hecho de que de que la superficie del bloque de acero haya sido usada en experimentos previos. Al introducirse simultáneamente dos muestras en el horno, la que se sitúa en una posición más exterior experimenta un enfriamiento más rápido.

Los resultados que se han obtenido en los primeros experimentos se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6:** Resultados iniciales.

	Superficie nueva	Superficie vieja
Muestra interior	Muestra 3 – 34N Muestra 5 – 65N Muestra 2.1 – 38N	Muestra 4.1 – 26N Muestra 1.2 – 60N
Muestra exterior		Muestra 3.1 – 27N Muestra 1.1 – 25N Muestra 5.1 – 45N Muestra 2.2 – 25N

Tras analizar los resultados de la Tabla 6, no es posible extraer ninguna conclusión. A pesar de que se han realizado todos los experimentos bajo las mismas condiciones se han obtenido resultados dispares, lo que significa que alguna variable no se ha tenido en cuenta y es necesario mejorar el método experimental.

### 4.2. Cambios en el montaje y en el proceso experimental

La abultada diferencia que presentan los resultados obtenidos se puede deber a la diferencia en la porosidad de cada depósito. Los granos de sal, en este caso de KCl, tienen un tamaño heterogéneo por lo que es muy difícil que las capas salinas utilizadas en los distintos experimentos sean iguales. Para controlar la porosidad del depósito se han molido las sales transformándolas en polvo con un igual tamaño de grano.

Se ha observado que en algunas ocasiones y para determinadas muestras, la fuerza de unión entre el depósito y los bloques es superior a la resistencia que ofrece el peso de los bloques. Al presionar sobre el cubo metálico, el brazo arrastra toda la muestra por el suelo del horno sin que se produzca la rotura del depósito. Para solucionar este problema se ha fijado mejor la muestra al suelo del horno con la ayuda de una serie de topes.

Al utilizar sales con un tamaño de grano mucho más pequeño, la porosidad del depósito desciende considerablemente y las fuerzas que aparecen entre la capa salina y los bloques metálicos son mucho mayores, debido a una mayor difusión entre partículas y a un mayor grado de sinterización.

En los primeros experimentos (Experimento 7) se han obtenido fuerzas de rotura demasiado altas para el sistema. Se han alcanzado fuerzas de 200N sin que se produzca la ruptura, siendo ésta la fuerza máxima que se puede ejercer sin que el sensor sufra daños. Para solventar este problema se han fabricado nuevos bloques de acero más pequeños con la intención de reducir el área de contacto ya que se necesita menos fuerza para romper los enlaces. Los nuevos bloques (15x15x30mm) han sustituido a los antiguos cubos metálicos de 30x30x30mm.

Debido a las altas temperaturas y a que la presión se transmite directamente a las piezas que protegen las resistencias eléctricas, se ha instalado otro bloque de material cerámico que ayude a distribuir las fuerzas para no dañar la pared protectora. Además la instalación de esta nueva pieza hace que sea posible introducir cuatro muestras en el horno de manera que se puedan aplicar los tratamientos térmicos 1 y 2.

Los resultados de las primeras mediciones con los bloques de 15x 15x30mm son del orden de 10N, fuerzas demasiado pequeñas para poder hacer un buen análisis debido a que la sensibilidad del sensor no permite medir fuerzas tan bajas.

Para resolver este problema se han elevado las muestras de manera que la fuerza se ejerza lo más cerca posible de la zona de unión. De esta manera como se observa en la Figura 21, la distancia entre el punto en que se aplica la fuerza y la unión entre bloques, es mucho más pequeña, por lo tanto el momento que crea dicha fuerza es menor y la fuerza necesaria para romper la muestra es mayor

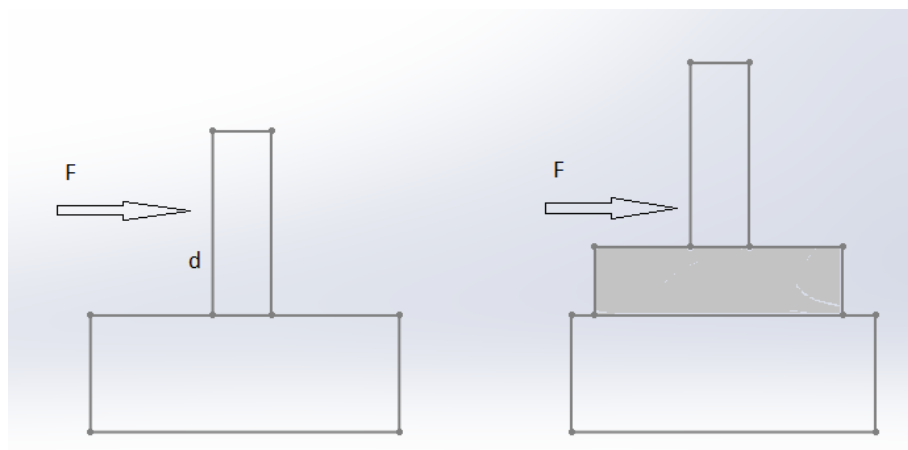


Figura 21: Diagrama de fuerzas

Se han llevado a cabo cinco experimentos después de los cambios introducidos en el montaje obteniendo otra vez resultados dispares. Tras un análisis se ha concluido que los resultados pueden estar influidos por las características de la capa de óxido de las piezas de acero y por lo compactado que esté el depósito.

Los resultados de estos cinco experimentos se muestran en la Tabla 7:

**Tabla 7:** Resultados de los experimentos 11 a 15.

<u>Exp 11</u>	<u>Exp 12</u>	<u>Exp 13</u>	<u>Exp 14</u>	<u>Exp 15</u>
Muestra 1.7 22,5 N	Muestra 1.8 90 N	Muestra 1.9 25 N	Muestra 1.10 60 N	Muestra 1.11 120 N
Muestra 2.7 30 N	Muestra 2.8 20 N	Muestra 2.9 75 N	Muestra 2.10 30 N	Muestra 2.11 100 N
Muestra 3.5 100 N	Muestra 3.6 160 N	Muestra 3.7 170 N	Muestra 3.8 170 N	Muestra.9 160 N
Muestra 4.4 25 N	Muestra 4.5 90 N	Muestra 4.6 30 N	Muestra 4.7 33 N	Muestra 4.8 25 N

Si se analiza la forma en se produce la ruptura entre los bloques y el depósito, se observan dos posibilidades: que la ruptura se produzca en el propio depósito o en la capa de óxido. Si la ruptura se produce en la capa salina, puede ser en el límite entre el depósito y la capa metálica de cualquiera de los bloques (grande y pequeño) o en el propio depósito.

Como se observa en la Figura 22, la muestra 1.7 (izquierda) y la muestra 2.7 (derecha) presentan distinto tipo de ruptura. Se puede observar lo mismo en la Figura 23.



Figura 22: Muestra1.7 (izquierda), Muestra2.7 (derecha)

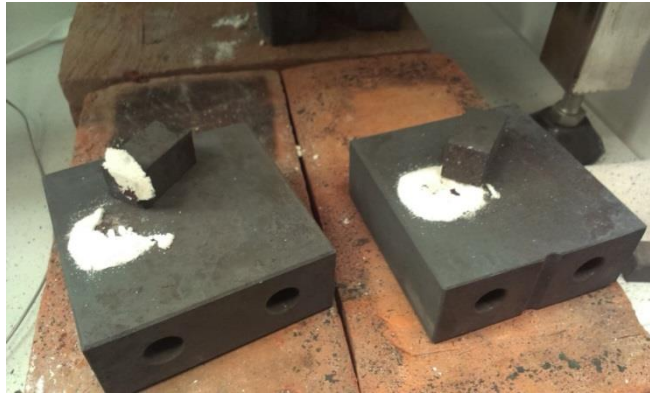


Figura 23: Muestra1.8 (izquierda), Muestra2.8 (derecha)

Cuando la ruptura se produce en la capa de óxido (Figura 22- izquierda) o en el límite entre el depósito y el bloque pequeño (Figura 24 – izquierda, Figura 23- derecha) la fuerza que se necesita para romper la unión es más pequeña.

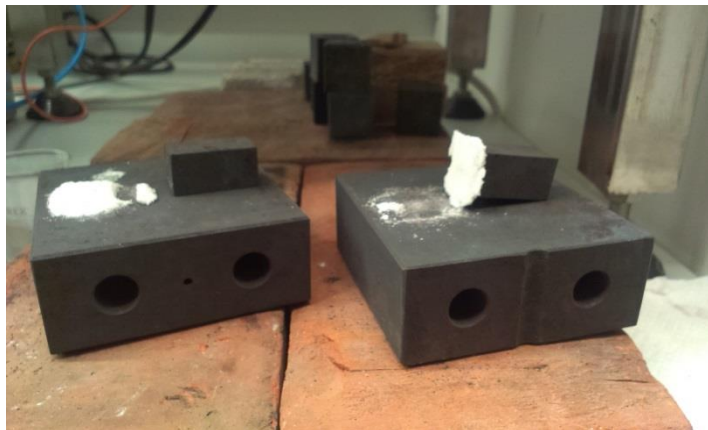


Figura 24: Muestra1.9 (izquierda), Muestra2.9 (derecha)

**Tabla 8:** Resultados ordenados por su posición en el interior del horno.

Posición 1	Posición 2	Posición 3	Posición 4
Muestra 1.7 – 22,5 N (capa de óxido)	Muestra 2.7 – 30N (capa de sal)	Muestra 3.5 – 100 N	Muestra 4.4 – 25 N
Muestra 1.8 – <b>90 N</b> (capa de sal)	Muestra 2.8 – 20 N (capa de óxido)	Muestra 3.6 – 160 N	Muestra 4.5 – <b>90 N</b>
Muestra 1.9 – 25 N (capa de óxido)	Muestra 2.9 – <b>75 N</b> (capa de sal)	Muestra 3.7 – 170 N	Muestra 4.6 – 30 N
Muestra 1.10 – 60 N	Muestra 2.1 – 30 N	Muestra 3.8 – 170 N	Muestra 4.7 – 33 N

Si se ordenan los resultados dependiendo de la posición que ocupan las muestras en el horno y teniendo en cuenta cual es el mecanismo de ruptura que se produce en cada muestra, como se ve en la Tabla 8, sí que se observa una relación y los resultados

empiezan a tener sentido, aunque todavía se observa una serie de resultados (rojo) que no concuerdan con el resto.

Al contrario de lo que se esperaba en un principio, parece que el estado y las propiedades de la capa de óxido que se forma sobre la superficie metálica tienen una relevancia muy importante en el proceso de ruptura. Por eso en esta nueva etapa de desarrollo del proceso experimental se ha tratado de controlar que las propiedades de la capa de óxido siempre sean las mismas, de manera que siempre se tengan las mismas condiciones y el mismo tipo de ruptura. Para ello en los experimentos 16 y 18, antes de cada prueba se han lijado todos los bloques para intentar que la capa de óxido fuera la misma en todos los bloques resultando. De estos experimentos se han obtenido resultados dispares, por lo que en los siguientes experimentos (19, 20, 21, 22) se han limado todos los bloques pequeños eliminando completamente la capa de óxido.

Sin embargo las primeras pruebas eliminando la capa de óxido no ha dado buen resultado. La nueva capa de óxido que se forma en el mismo proceso de calentamiento es muy débil y todas las muestras rompen en ese punto (Figura 25).



Figura 25: Capas de óxido débiles

Tras esta última prueba se han introducido nuevos cambios en el montaje. Una de las piezas que protegen las resistencias eléctricas contra la corrosión se ha roto y se ha instalado una pieza metálica que cumple la misma función que la anterior. El flujo de nitrógeno ha sido reemplazado por flujo de aire para propiciar la formación de una capa de óxido homogénea.

#### **4.3. Resultados finales**

Para controlar el espesor de la capa de óxido se ha llevado a cabo un proceso de oxidación específico, que ya ha sido introducido en el Apartado 3.3. La superficie de contacto de los bloques pequeños se ha limpiado con una lima, posteriormente las piezas se han oxidado en otro horno a distintas temperaturas para observar la influencia que tiene el espesor de la capa de óxido en la resistencia del depósito. El proceso que se ha seguido es el siguiente:

- 1) Limpieza de la superficie con una lima.
- 2) Oxidar la superficie de los bloques a 600 °C (2h), 700 °C (2h) y 800 °C (2 y 8h).
- 3) Realizar el experimento usando KCl para el depósito.
- 4) El tratamiento térmico que se ha seguido es el N° 1.

En la Figura 26 se muestran los resultados obtenidos para diferentes procesos de oxidación de los bloques metálicos. Se observa la influencia del espesor de la capa de óxido en el resultado final: cuanto mayor es la temperatura de oxidación de los bloques pequeños, mayor es el espesor de la capa de óxido y mayor es la resistencia del depósito que se deposita sobre ella.

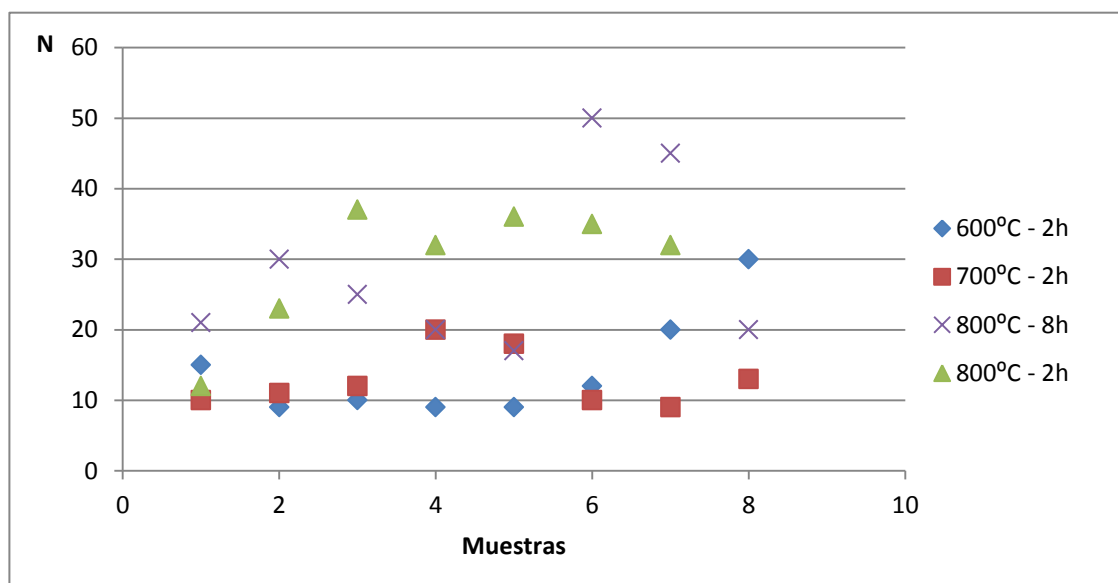


Figura 26: Fuerza necesaria para romper muestras que han sido sometidas a distintos procesos iniciales de oxidación

Para una oxidación a 800 °C y durante 8 horas, la capa de óxido que se ha obtenido no es uniforme y se desprende de la pieza quedando inservible para la experimentación. Ésto puede deberse a que el acero empleado es un acero convencional no resistente a altas temperaturas (Stainless steel SS304 –AISI304), por lo que a altas temperaturas sufre una fuerte corrosión (Figura 27). En cualquier caso, algunos de los bloques utilizados en experimentos posteriores han sido expuestos a este tratamiento térmico con el objetivo de alcanzar una mayor resistencia del depósito, aunque sólo se han utilizado aquellos de los que no se ha desprendido la capa de óxido formada a 800°C y que se encontraban en buenas condiciones.



Figura 27: Problemas de corrosión

Una vez controlada la influencia de la capa de óxido en los resultados, se ha estudiado la influencia de la temperatura y de la composición del depósito. Las pruebas se han realizado con depósitos formados de KCl,  $K_2SO_4$ , y cenizas volantes resultantes de la combustión de paja.

-KCl: Las pruebas se han realizado siguiendo el mismo tratamiento térmico que se ha explicado anteriormente pero con diferentes temperaturas máximas 600°C, 700°C, 730°C and 750°C. A 600°C el depósito no está sinterizado y las fuerzas necesarias para que se produzca la ruptura son muy pequeñas. A 700°C y 730°C la el depósito sufre un alto grado de sinterización alcanzándose fuerzas de 33N. A 750°C el depósito se funde y se alcanzan fuerzas de 100N. Dado que la capa de óxido para un depósito de KCl se rompe sobre los 30N, y ahora se alcanzan fuerzas de 100N, se deduce que la capa de óxido ha reaccionado con las sales formando una capa más resistente.

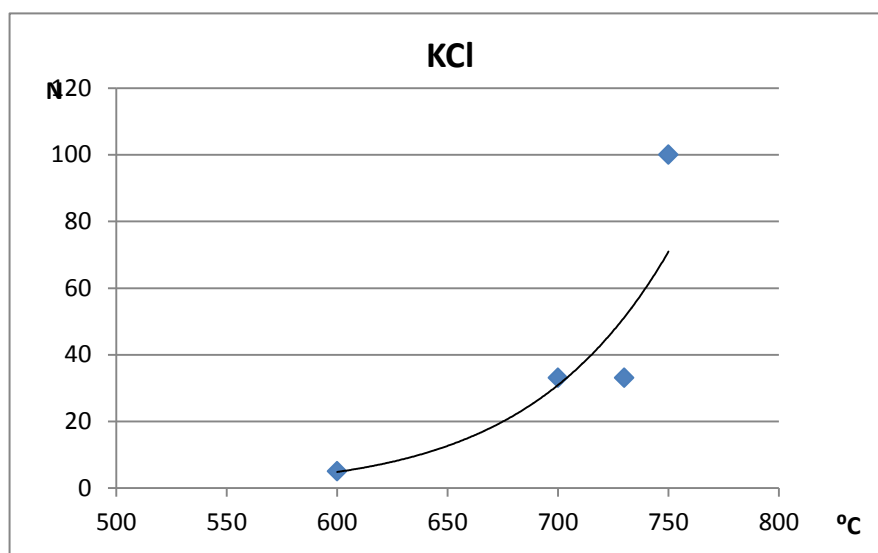


Figura 28: Fuerza necesaria para romper la muestra en función de la temperatura de sinterización para un depósito formado de KCl

-  $K_2SO_4$ : Se han realizado experimentos a 700 °C y 750 °C. La capa de sales no se ha sinterizado a ninguna de las dos temperaturas.

- KCl (50%) + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50%): Se han realizado pruebas a 650 °C, 660 °C, 670 °C y 700 °C. A 650 °C el depósito no está sinterizado, mientras que a 660 °C la fuerza necesaria para romper la muestra es de 80 N, fuerza superior a la que resiste la capa de óxido, por lo que en este caso también se produce una interacción entre el óxido y las sales. A 670 °C y 700°C el depósito se funde y la resistencia del depósito es tan alta que se necesitan fuerzas superiores a 200N para romper la unión.

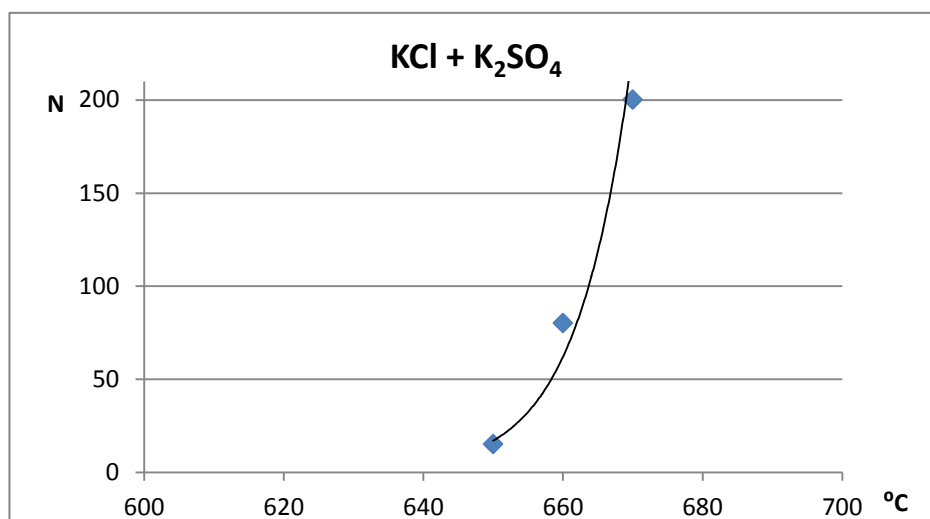


Figura 29: Fuerza necesaria para romper la muestra en función de la temperatura de sinterización para un depósito formado de KCl + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

- Cenizas volantes: Las pruebas se han realizado a 600 °C, 620 °C y 650 °C. A 600 °C el depósito comienza su sinterización, a 620 °C el depósito está sinterizado y la fuerza necesaria para romper la muestra es de 145 N. En ambos casos como ha ocurrido en experimentos anteriores, la fuerza es superior a la que se necesita para provocar la ruptura de la capa de óxido. A 650 °C las cenizas se funden y no se puede romper la unión porque las fuerzas superan los 200 N.

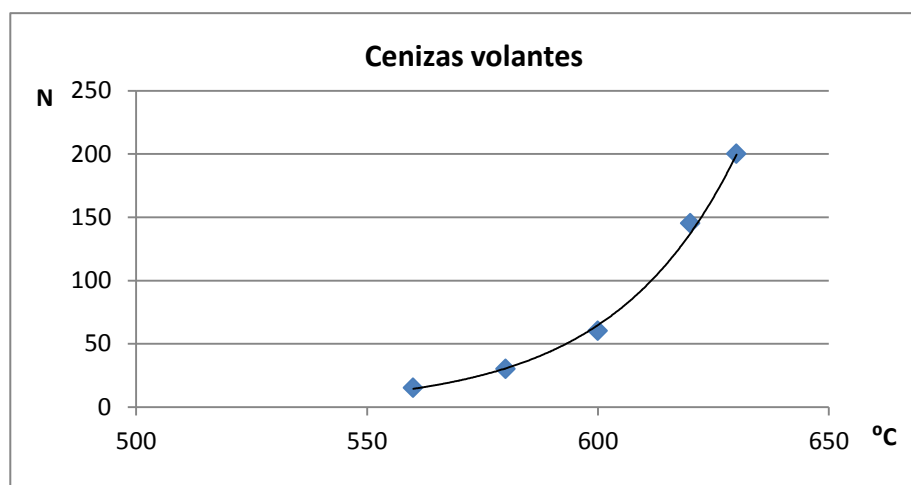


Figura 30: Fuerza necesaria para romper la muestra en función de la temperatura de sinterización para un depósito formado de cenizas volantes.



## 5. Resumen y conclusiones

Partiendo de que ésta es la primera vez que se investiga la resistencia de los depósitos de ceniza de biomásas y que se parte desde cero, la mayor importancia de este estudio ha sido desarrollar un método que permita analizar las propiedades de los depósitos. Se ha desarrollado un método para simular en el laboratorio las condiciones que existen en el interior de una caldera.

Los procesos que tienen lugar en una caldera son muy complejos y cambiantes por lo que para iniciar la experimentación en el laboratorio se han tenido que simplificar lo máximo posible. Esta no es una investigación que deba terminar aquí sino que es solo un primer paso y que debe servir de base de partida para continuar con el estudio del tema.

El objetivo principal de este estudio ha sido estudiar las propiedades de la capa interior de los depósitos de ceniza. Se pensaba que el proceso de desprendimiento y de soplado de las cenizas dependía principalmente de las propiedades de esta capa, pero se ha observado que la capa de óxido que se forma sobre la superficie metálica tiene una importante influencia en la resistencia del depósito, especialmente a temperaturas bajas de sinterización.

A temperaturas de sinterización bajas, la resistencia del depósito depende de las propiedades que presente la capa de óxido, que es donde se produce la rotura, porque es más débil que la capa salina. Debido a la importancia que tiene la capa de óxido, el acero que se use para construir las diferentes partes de la caldera tendrá que tener en cuenta las propiedades de la misma.

A temperaturas de sinterización más altas la fuerza necesaria para romper las muestras crece muy rápido. Se observa un intervalo muy pequeño de temperatura donde el estado del depósito cambia drásticamente. Debido a que este cambio tiene lugar en tan pequeño intervalo es muy difícil controlar las propiedades del depósito y observar la evolución de las mismas. En este intervalo de temperaturas también se observa un cambio en el tipo de rotura, lo que indica que la capa salina y la capa de óxido reaccionan entre sí.

Otro factor importante a tener en cuenta para la construcción de una caldera es el tipo de combustible que se va a utilizar dependiendo del tipo de cenizas que se formen. Se ha estudiado cómo influye la composición del depósito en el comportamiento del depósito durante el experimento: el punto de fusión más bajo se ha observado para los depósitos de cenizas volantes y el más alto para en depósito de  $K_2SO_4$ .

## 6. Trabajos futuros

Antes de continuar con la investigación se debería modificar y desarrollar un montaje nuevo y más eficiente. En lugar de contar con un brazo mecánico que empuje las muestras desde un lado, el sistema ideal contaría con un brazo mecánico que tire de las muestras desde arriba. De esta manera la fuerza que efectúe el brazo será exactamente la fuerza que es capaz de soportar el depósito al no existir ningún momento como ocurría en el trabajo realizado.

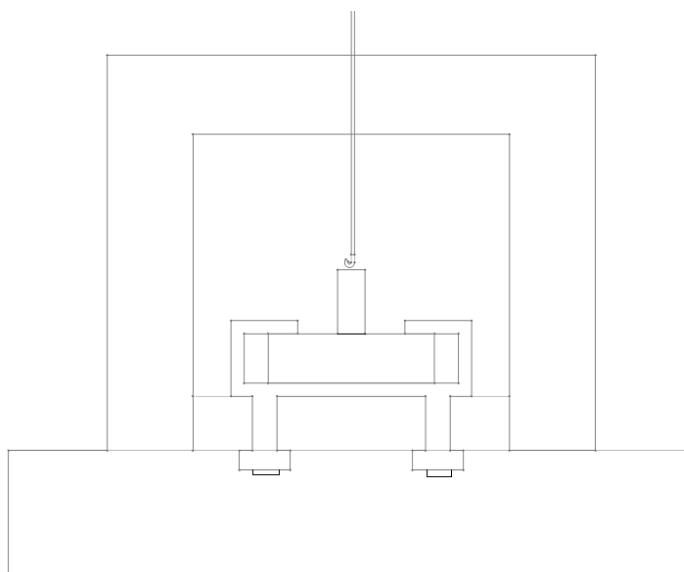


Figura 31: Mecanismo propuesto.

Como se observa en la Figura 31, con este nuevo sistema las muestras quedarían completamente fijadas al suelo del horno y no se ejercería ninguna presión sobre las paredes protectoras del horno ni sobre las resistencias, evitando posibles incidentes.

Dado que gran parte de este estudio se centra en el desarrollo del equipo y del método experimental, el presente proyecto es el punto de partida ideal para futuras investigaciones relacionadas con la resistencia de depósitos de ceniza de biomasa. Existen diversas líneas de investigación para continuar el trabajo iniciado en este Proyecto. Los nuevos experimentos propuestos se muestran a continuación:

- Continuar con el estudio de la relación existente entre la temperatura (600 °C, 700 °C, 800 °C), la resistencia del depósito y el tipo de ruptura que se produzca (capa de óxido, capa salina, unión entre depósito y metal...).
- Introducir nuevos tratamientos térmicos, por ejemplo realizar las medidas a temperatura ambiente y ver si las diferencias entre los coeficientes de dilatación de depósito y metal provocan que la unión se debilite. Simular un depósito real con sus sucesivas capas para la experimentación.
- Elaborar cenizas artificiales a partir de compuestos salinos y estudiar las diferencias y similitudes con depósitos reales.

- Utilizar un acero específico resistente a temperaturas elevadas, como el que se utiliza para fabricar las calderas de las centrales de biomasa.

## 7. Referencias bibliográficas

1. Saidur R, Abdelaziz E, Demirbas A, Hossain M, Mekhilef S. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011;15(5):2262-89.
2. Einstein D, Worrell E, Marta Khrushch. Steam systems in industry: energy use and energy efficiency improvement potentials, Lawrence Berkeley National Laboratory.
3. M. Hupa, *Energy & Fuels*, 26 (2012).
4. Bain, R. L., Overend, R. P. and Craig, K. R. Biomass-fired power generation, *Fuel Processing Technology*, 1998, vol 54, pp1–16.
5. Berg A. *Revista celulosa y papel*.
6. Piroozmand F, Tran H, Kaliazine A, Cormack D. Strength of recovery boiler fireside deposits at high temperatures. *Tappi Proceedings* 1998;1:169–79.
7. Spliethoff H. *Power generation from solid fuels*. Springer; 2010.
8. Boyle G. *Renewable energy Power for a sustainable future*. Oxford University Press: UK; 2004.
9. Jensen PA, Shafique Bashir M, Wedel S, Jappe Frandsen F, Wadenbäck J, Pedersen ST, Dam-Johansen K. Characterization and quantification of deposits build up and removal in straw suspension fired boilers. *Characterization and Quantification of Deposits Build Up and Removal in Straw Suspension Fired Boilers* 2013.
10. Obernberger, I., Dahl, J. and Brunner T. Formation, composition and particle size distribution of fly ashes from biomass combustion plants .*Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas*, September 1999, Oakland, CA, Elsevier Science Ltd., Oxford, UK, pp1377–1385.
11. Miles TR, Miles Jr TR, Baxter LL, Bryers RW, Jenkins BM, Oden LL. Boiler deposits from firing biomass fuels. *Biomass and Bioenergy* 1996;10(2–3):125–38.
12. Zevenhoven M. *The utilisation of biomass ash*. Åbo Akademi; 2001.
13. Flagan RC, Taylor DD. Particle formation in combustion. In: *Symposium (international) on combustion*. Elsevier; 1981.
14. Zbogar A, Frandsen F, Jensen PA, Glarborg P. Shedding of ash deposits. *Progress in Energy and Combustion Science* 2009;35(1):31-56.
15. Bryers RW. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 1996;22(1):29-120.

16. Kaliazine A, Cormack D, Ebrahimi-Sabet A, Tran H. The mechanics of deposit removal in kraft recovery boilers. *J Pulp Paper Sci* 1999;25(12):418-24.
17. Hansen L. Melting and sintering of ashes. PhD Thesis. Lyngby: DTU, ISBN 87-90142-31-4; 1998.
18. Nowok JW. Densification, shrinkage and strength development in selected coal ashes. *Journal of the Institute of Energy* 1996;69:9–11.
19. Tran H, Barham D, Reeve D. Sintering of fireside deposits and its impact on plugging in kraft recovery boilers. *Tappi J* 1988;71(4):109-13.
20. Jensen P, Stenholm M, Hald P. Deposit investigation in straw-fired boilers. *Energy & Fuels* 1997;11:1048–55.
21. Andersen KH. Deposit formation during coal-straw co-combustion in a utility PF-boiler. 1998.
22. Jensen PA, Stenholm M, Hald P. Deposition investigation in straw-fired boilers. *Energy Fuels* 1997;11(5):1048-55.
23. Hansen LA, Nielsen HP, Frandsen FJ, Dam-Johansen K, Hørlyck S, Karlsson A. Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler. *Fuel Process Technol* 2000;64(1):189-209.
24. Li G, Li S, Xu X, Huang Q, Yao Q. Dynamic behavior of biomass ash deposition in a 25 kW one-dimensional down-fired combustor. *Energy Fuels* 2013.
25. F. J. Frandsen. Ash formation, deposition and corrosion when utilizing straw for heat and power production, Doctoral Thesis, 2011, Technical University of Denmark, ISBN 978-87-92481-40-5.
26. Kaliazine AL, Piroozmand F, Cormack DE, Tran HN. Sootblower optimization II: Deposit and sootblower interaction. *Tappi J* 1997;80(11):201-7.
27. Parthiban, K.K. Chlorine induced high temperature superheater corrosion in biomass power plants. *Venus Energy Audit System*, 2006.

# Anexos

## Anexo A: Calificación del proyecto en la universidad de destino ERASMUS (DTU)

22/9 2014

Title of project: Strength of biomass ash deposits

Student: Victor Ruiz Ruiz

Project period: September 2014 – March 2014.

Supervisors: Professor Peter Glarborg, Associate professor Flemming Frandsen, Associate professor Peter Arendt Jensen.

Short project description: The objective of the project was to characterize the effect of temperature and ash type ash adherence strength on superheater tubes. A method for laboratory experiments was developed. The result of the project is delivered as a thesis (of 38 pages).

Obtained grade: The student obtained the grade of 10 (ten) according to the Danish grading system.

### Signatures

	Professor Peter Glarborg,	date: <u>23/9-2014</u>
	Associate professor Flemming Frandsen,	date: <u>23/9-14</u>
	Associate professor Peter Arendt Jensen,	date: <u>23/9 2014</u>

Technical University of Denmark  
Department of Chemical and Biochemical Engineering  
Søtofts Plads  
Building 229  
2800 Kgs. Lyngby  
Denmark  
Direct +45 45 25 26 49  
Mobile +45 249 21 65 0  
[PAJ@kt.dtu.dk](mailto:PAJ@kt.dtu.dk)  
[www.kt.dtu.dk](http://www.kt.dtu.dk)



Danmarks  
Tekniske Universitet



CHEC Research Centre

---

## Strength of biomass ash deposits

Víctor Ruiz Ruiz

Supervisors: Peter Arendt Jensen  
Flemming J. Frandsen  
Peter Glarborg

March, 2014



## ABSTRACT

The formation of ash deposits during combustion in a biomass boiler causes problems with heat transfer and can block the flow of flue gases. Because of this it is necessary to remove these deposits. Combustion of biomass causes formation of large quantities of troublesome ash deposits which contain significant concentrations of alkali, and earth-alkali metals. The specific composition of biomass deposits gives characteristics such as low melting temperatures that make ashes especially troublesome.

Shedding is the process of deposit removal, where pieces of deposit are separated from the heat transfer surfaces and dropped off.

There are several methods of removing the ash deposit. The most often seen process in biomass boilers shedding is by debonding, where the break up happens between the tube surface and the deposit. The debonding mechanism is influenced by the adhesion strength of biomass deposits as well as the elastic properties, ash viscosity, thermal properties and chemical composition. Sootblowing is the most important artificial shedding process, where a pressurized fluid is used to cause a break up in the deposit.

The goal was to determine the influence of temperature, the composition of biomass ash and sintering conditions on biomass ash strength.

Using a heated strength measuring device, the biomass ash adherence strength has been determined. A method to produce artificial biomass ashes has been developed.

The influences of temperature, ashes and composition, and sintering time on adherence strength have been investigated. Especially the influences of the properties of the inner layer, and the adherence strength have been investigated.

It has been observed that the oxide layer on the tubes has an important influence in shedding, especially at low sintering temperatures. The strength of the oxide layer leads the break up process because its strength is smaller than the strength in the salt layer. At higher sintering temperatures, there is a small interval where the temperature is critical. In this interval it also has been observed a change on the type of break up, what means that a chemical reaction takes place between the oxide layer and the salts.

The composition of biomass ashes has an important influence in the sintering temperature and melting point.

## Table of Contents

Abstract.....	1
Table of Contents.....	2
List of Figures.....	3
1. Introduction.....	5
2. Biomass composition.....	6
3. Ash formation and deposition in boilers.....	7
4. Shedding of biomass ash deposits.....	15
5. Sintering and strength of biomass deposits.....	19
6. Modification of equipment and development of measuring method	
6.2 Equipment and modifications.....	22
6.3 Experimental process.....	22
6.4 Initial results.....	25
6.5 Improvements.....	26
7. Deposit strength measurements.....	27
8. Conclusions.....	35
9. Problems with the set up.....	35
10. Future work.....	36

## List of Figures

Fig 1: Schematic diagram of the processes involved in ash particle formation.....	8
Fig 2: Various stages of ash deposition including I- thermophoresis, II-thermoforesis and condensation, and III- inertial impact.....	9
Fig 3: Formation of initial deposit in fouling deposits.....	13
Fig 4: SEM-micrograph showing typical deposit structure for mature deposits.....	14
Fig 5: Pictures of ash deposits from wheat straw combustion under various.....	15
Fig 6: Mechanisms of deposit removal.....	16
Fig 7: Sootblower jet-deposit interaction.....	17
Fig 8: PIP required to remove deposit by brittle fracture and by debonding.....	18
Fig 9: Deposit adhesion and tensile strength as a function of temperature.....	20
Fig 10: Adhesion strength vs. tube temperature in the different zones typical of recovery boilers.....	22
Fig 11: Mechanical arm.....	23
Fig 12: Motor.....	23
Fig 13: Sensor.....	23
Fig 14: Connection box.....	23
Fig 15: Temperature controller.....	24
Fig 16: Oven interior.....	24
Fig 17: Valve controlling the flow of nitrogen.....	25
Fig 18: Samples.....	25
Fig 19: Sample 1.1.....	26
Fig 20: Force gauge oven.....	27
Fig 21: Temperature profile.....	28
Fig 22: Force diagram.....	28
Fig 23: Sample1.7 (left), Sample2.7 (right) .....	29
Fig 24: Sample1.8 (left), Sample2.8 (right) .....	30
Fig 25: Sample1.9 (left), Sample2.9 (right) .....	30

Fig 26: Weak oxide layers.....	31
Fig 27: Comparison between samples with different oxide layer.....	32
Fig 28: Corrosion problems.....	32
Fig 29: Force as a function of temperature with a KCl salt layer.....	33
Fig 30: Force as a function of temperature with a KCl + $K_2SO_4$ salt layer.....	34
Fig 31: Force as a function of temperature with a fly ash layer.....	34
Fig 32: New proposed set up. ....	36

## 1. Introduction

The loss of efficiency due to ash deposition on heat exchange surfaces is a constantly occurring problem for the fossil fuel and biomass power industry. The idea of using biomass instead of fossil resources has increased the interest in efficient use of biomass for electricity production.<sup>1</sup>

Actually, the most important sources of energy in the world are represented by oil, coal and natural gas. However, renewable energy sources are winning value because of the negative effects of nonrenewable energy, as the increase in CO<sub>2</sub> emissions, the increase of the world energy demand and decrease of fossil fuels.<sup>1</sup>

Biomass is one of the earliest sources of energy used by the human, it always has been present. It has been found that the use of biomass in boilers has remarkable environmental, social and economic benefits, as reduction of CO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions, financial net saving or reduce the dependence on oil and fossil fuel resources.<sup>1</sup>

Wood, straw, short-rotation woody crops and agricultural wastes are the most common fuels used. Despite of all advantages biomass offers, it also causes important technical problems, especially straw. Due the high content of K and Cl in straw, processes in boilers such as corrosion and deposit formation must be taken into account. In the case of severe ash deposition, boiler shutdown and expensive manual cleaning of the heat transfer surfaces may be needed. In any case deposits must be removed from the installation to avoid obstruction and improve the efficiency in the boiler.

Shedding is the process of deposit removal, where pieces of deposit are separated from the heat transfer surfaces and drop off. The shedding process depends on the boiler conditions and the deposit properties; it can be started at the surface of the deposit, along the deposit, or in the deposit. The layer which most often determines and leads shedding is the inner layer, rich in salts. Important processes of ash deposit shedding are: erosion, gravity shedding -when the gravity force exceeds the tube adhesion strength-, temperature changes -due the differences in the thermal expansion coefficients of the deposit and the tube- and mechanically induced tension in the deposit by vibrations or sootblowing. There are two types of shedding: natural and artificial. Natural shedding includes mechanisms such as surface melting, thermal shock and erosion, and the most important process in artificial shedding is sootblowing using steam, water or air.<sup>1</sup>

Taking coal as a reference, because it is the most common fuel used in boilers, biomass has important differences. Biomass has higher moisture contents, lower heating values and it contains higher concentration of elements as chlorine (Cl), alkali metals (K and Na) and sulfur (S). The problem with these substances is that during combustion alkali chlorides are formed resulting ashes with lower melting point causing corrosion and serious ash deposition.<sup>2</sup> As it was said before, in the case of severe ash deposition the electric efficiency may be limited due to the heat transfer, which decreases. So in any case deposits must be removed from the installation to avoid obstruction and improve the efficiency of the boiler. All these differences are important when a biomass boiler is being designed.

Biomass had a huge impact in the power field and since then the study and understanding of biomass basis has been continually increasing. That is why this study will focus in an analysis of biomass, especially studying the strength of biomass ash deposits and its influence on the shedding process.

## 2. Biomass composition

Biomass is composed of lignin, cellulose, hemicellulose and a number of minor components (lipids, proteins, water and ash). The high content of carbon and hydrogen in lignin and resins strongly affects the final energy content. Biomass with the highest content of lignin and resin will have higher energy content than wood with high content of cellulose and hemicellulose.

Cellulose has a polysaccharide with a linear structure, where several hydrogen bonds take place between the hydroxyl groups of the different chains. Hemicellulose has a similar structure as cellulose but it is a polysaccharide composed of more than one type of monomer like glucose, galactose or fructose. The union of lignin, cellulose and hemicellulose it is called lignocellulose and it is the most abundantly available raw material on the Earth.<sup>3</sup>

The moisture content is expressed as the percentage of water present on the total weight. The fresh wood normally exceed 50% moisture, and straw and cereal plants have 40% of moisture after the harvest, however, if the biomass is dried 2 or 3 days, it quickly loses moisture due to the evaporation, thereby increasing its net energy content. The moisture content of biomass is higher than in coal.

Table 1: Chemical composition of biomass (dry basis).<sup>4</sup>

<b>Biomass</b>	<b>C(% in weighth)</b>	<b>H(% in weighth)</b>	<b>O(% in weighth)</b>	<b>S(% in weighth)</b>	<b>N(% in weighth)</b>	<b>Ash(% in weighth)</b>	<b>Cl(mg/kg)</b>	<b>K(mg/kg)</b>
<b>Coniferous woods</b>	50	6	40	0,09	0,7	3,3	310	1570
<b>Tropical woods</b>	52,4	5,7	39,8	0,01	0,3	1,8	50	3380
<b>Olive wood</b>	49,8	6	40,4	0,06	0,7	3	350	8710
<b>Wheat straw</b>	45,6	5,7	40	0,09	0,7	7,9	2210	16200
<b>Barley straw</b>	45,6	5,6	42,5	0,09	0,5	5,7	4720	16700
<b>Tobacco</b>	49,2	5,7	42,1	0,04	0,6	2,4	150	2830

Table 1 shows the composition of different biomass types. Biomasses have significantly lower fractions of carbon, while their oxygen contents exceed that of coal many times over. The hydrogen fractions are somewhat higher than that of coal.<sup>3</sup>

Usually, the content of energy is specified with the higher heating value (HHV) and the lower heating value (LHV). The lower heating value (LHV) of dry biomass is between 17 and 21 MJ/kg. Obviously, the energy content drops with the increasing of moisture; with more than 60% of moisture the net calorific value of wood would be between 6 and 18MJ/kg, while dry wood with 15-20% moisture has a calorific value between 14 and 15,2MJ/kg. To calculate the calorific value of a given biomass, the high heating value, the content of moisture and the content of hydrogen must be known.<sup>3</sup>

Always referring to coal, the content of volatile matter in biomass is higher, for example, wood has 76% of volatiles while brown coal has 52% and hard coal has 23%. When the biomass is heated the volatile mater is liberated and burned. In general the content of ashes in biomass do not exceeds the 5% in weight, but as it can be observed in Table 1, sometimes straw has a higher content of ashes.<sup>3</sup>

Regarding pollution, the contents in biomass of sulphur are lower than in coal. Besides this fact, the  $\text{SO}_2$  formed during the combustion can react with the ash. Thus an important amount of sulphur is eliminated at the same time as the ashes. On the other hand biomass contains a higher chlorine quantity. About the content of nitrogen, it depends on the biomass type: wood contains low nitrogen level while straw can contain as much as hard coal.

Biomass is a good fuel to be used in the power industry. As it was said is not its sulphur content a problem, however, biomass contains high values of chlorine. Chlorine may cause important operational and polluting problems. The higher value of chlorine is found in cereal straw, in herbaceous plants can be higher than in coal, while in wood, chlorine values is very low.

Having a good knowledge about biomass composition (percentage of volatile matter, fixed carbon and ash contents) is very important to optimize the process in boilers.<sup>3</sup>

For example, ash contents can cause combustion problems. High content of volatile matter improve the combustion conditions. A lower melting point can causes fouling and slagging problems. Furthermore, high fixed carbon and volatile matter increase the heating value of biomass fuels.

Biomass fuels can be organized in three groups depending on the ahs composition: <sup>1</sup>

- Ashes rich in Ca and K, and poor in Si: wood is the typical example, with high contents of Ca and K.
- Ashes rich in Si and Ca: herbaceous or agricultural biofuels belong to this group, like straws of cereals.
- Ashes rich in Ca, K and P: belong to this group sunflowers and rapeseed.

### **3. Ash formation and deposition in boilers**

During combustion of a solid fuel, incombustible, inorganic material in the fuel is transformed into intermediate ash species, i.e. gases, liquids and solids. The fate of the individual inorganic elements depends upon its mode of occurrence, the fuel composition, the physical conditions within the boiler, and boiler design. Dry ash particles, sticky particles and gaseous ash species form deposits on the boiler surfaces.<sup>2</sup>

Fireside deposits are complex, heterogeneous and porous materials which are formed on furnace walls and convective heat transfer surfaces during the combustion. Chemical reactions that take place in the deposit, as sintering, will contribute to the build-up of the deposits.<sup>2</sup>

The heat transfer between the flue gas and the working fluid is a dynamic process, affected by the growth of deposit layers and by the intensity and the frequency of the cleaning of heat transfer surfaces.

Composition of the deposits can vary depending upon the position in the boiler, boiler type and fuel composition. The ash deposits may seriously inhibit heat transfer to the steam cycle.

Ash is the product of combustion compound of inorganic, like minerals. Wood only has a few tenths per cent of ash, while coal has around 10% of ash. Part of the ashes stay as residue in the bottom of the boiler, this kind of ashes is referred to as bottom ash. The portion of the ash that is carried through the furnace with the flow of the flue gases is referred as fly ash.<sup>5</sup> The fact that the ash remains on the bottom of the deposit or becomes into fly ash depends on the fuel composition and the conditions in the boiler.

In the case of coal, there are two types of ashes regarding the size. The larger, residual ash particles, with a mean diameter of the order of magnitude of 10  $\mu\text{m}$  originate from mineral inclusions in coal. The smaller submicron ash particles, with a mean diameter of the order of magnitude of 0.1  $\mu\text{m}$ , originate from inorganic components, volatilized during the combustion process.<sup>5</sup>

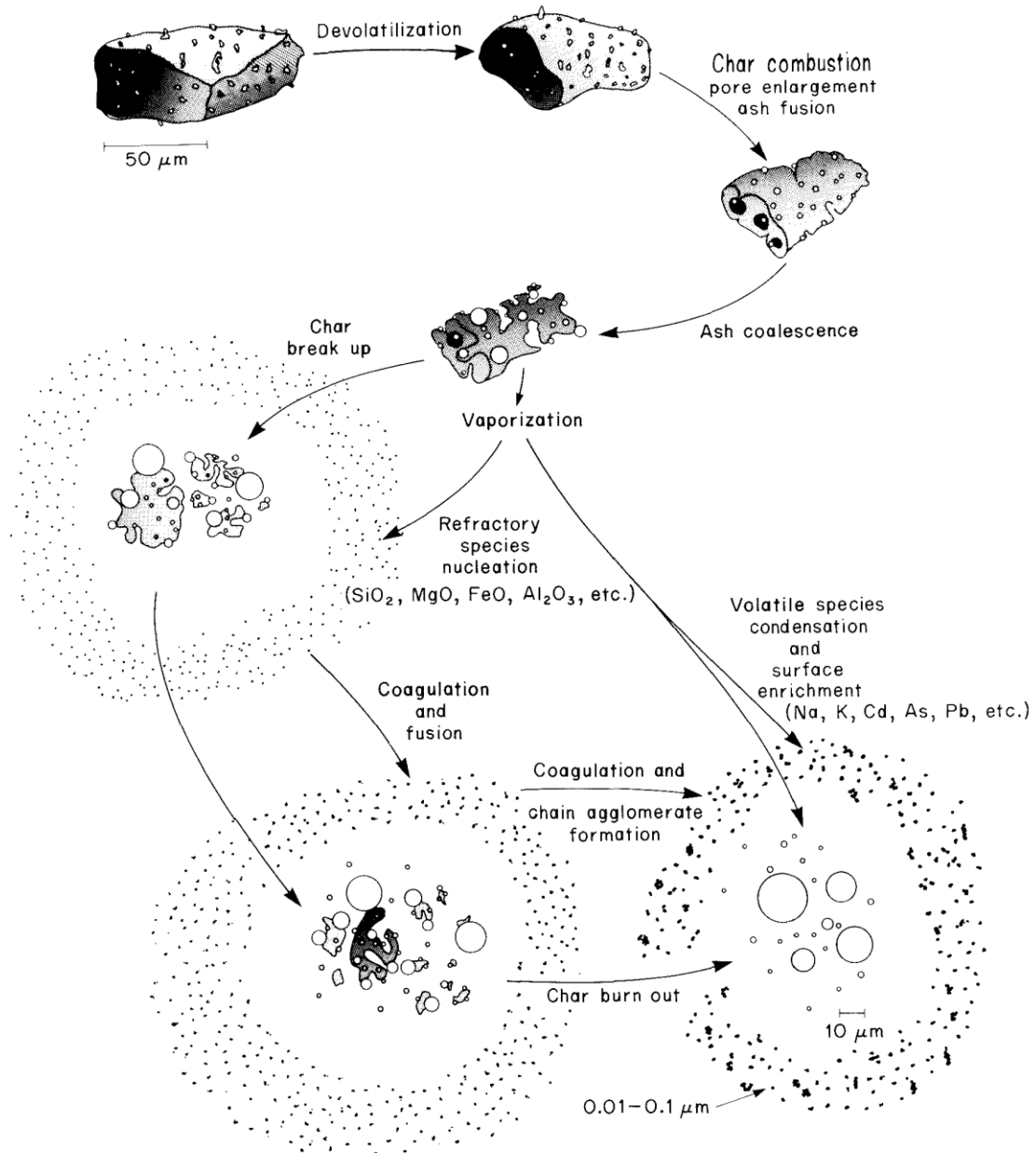


Fig. 1: Schematic diagram of the processes involved in ash particle formation.<sup>6</sup>

Processes involved in ash particle formation are shown in Fig. 1.

Important ash transport processes from the gas flow to the tubes and deposit surfaces are: diffusion, thermophoresis and inertial impaction.



## - Diffusion

Diffusion is a mechanism of transport due to a concentration gradient. Through this process vapors and small particles are transported to a solid surface. The concentration difference of the flue gases caused by the temperature difference between the deposit and tube surface causes the diffusion phenomenon. Once transported to the surface through the boundary layer formed around the tube, vapors can heterogeneously condense on the heat transfer surface, on the surface of an already formed deposit, or within the porous deposit. The more condensed is the deposit, the porosity decrease increasing the bonding strength of the deposit making the deposit harder to remove.<sup>2</sup>

There are two types of condensation: homogeneous and heterogeneous. Homogeneous condensation occurs when there is a high local vapor pressure. When there is not enough pressure vapors condense heterogeneously on a surface which is cooler than the local flue gas.

Condensed material may increase the contact area between an otherwise particulate deposit and a surface. This may increase the difficulty of removing the deposit from the surface of the tubes.

## -Thermophoresis

Thermophoresis is a mechanism of transport due to a temperature gradient. A particle suspended in a fluid with a temperature gradient interacts with the fluid molecules. The fluid molecules have higher average kinetic energies on the hot side compared to the molecules on the colder side because of the higher velocity than those on cold fluid side. The collision of high energy molecules on the hot side of the particle has more momentum than those on the cold side, which gives rise to a net force on the particle. This force will act in the direction opposite to the temperature gradient. Deposits formed through condensation and thermophoresis covers the entire circumference of the tube.<sup>2</sup>

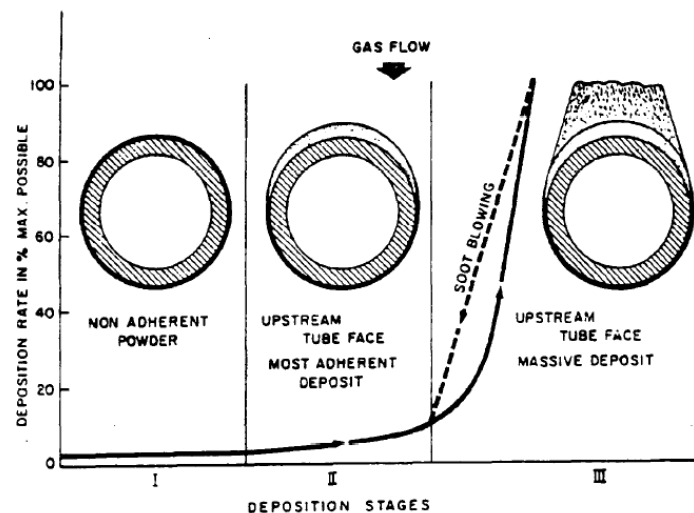


Fig. 2: Various stages of ash deposition including I- thermophoresis, II-thermophoresis and condensation, and III- inertial impact.<sup>7</sup>

## -Inertial Impaction

Inertial impaction is a deposition process, by which the biggest particles of fly ash are transported to a solid surface. When large particles ( $> 10\ \mu\text{m}$ ) with big inertia do not follow the flue gas flow when it approaches the heat transfer surface they impact on the solid surface. If the particle has too much kinetic energy in excess, it may bounce off the surface and go again in the flue gas stream. The rate of inertial impaction depends on the geometry of the surface, the particle size distribution, the particle density, the angle of impaction, as well as on the gas flow properties. Deposits formed by the inertial impaction are coarse-grained and typically form an elliptically shaped deposit in the direction of the flue gases.<sup>8</sup>

Fig 2 shows the effect of thermophoresis, condensation and inertial impaction in the deposit. As it can be observed in the third phase (inertial impact) the deposit experiments a large and exponential growth.

At the same time that mass accumulation of deposit is happening due to diffusion, thermophoresis and inertial impaction, the mass loss due to deposit shedding is occurring. Mass accumulation depends on the flow conditions inside the boiler, the temperature-profile in the gas film outside the deposit, and the concentration of vapors and fly ash particles, etc.

The physical and chemical characteristics of a deposit are changing during the processes of deposit initiation, growth and maturation, due to retention of different ash material and due to deposit consolidation. Deposit development occurs through the process of sintering and phase changes.<sup>8</sup>

- Sintering

Sintering is the process whereby the union between particles increases. The driving force for sintering is the surface energy of the involved particles, i.e. densification by sintering leads to a decrease in surface area between the condensed phase and gas, and thereby to a decrease of the surface free energy, as solid–vapor interphases are replaced by solid–solid interphases with lower energy.<sup>2,9</sup>

Sintering can be produced by several mechanisms of material transfer. During the sintering process of evaporation–condensation of the material transfer is produced due the pressure vapor difference in the different parts of the system. The difference of pressure between the particle surface and the neck surface makes tends to transfer material into the neck area. Liquid state sintering causes sintering through the appearance of melted bulk. The quantity of melted ash controls the speed of neck formation. If the liquid state sintering involves a high sticky fluid, the formation of the neck is controlled by time and viscosity of the melted phase.

Sintering process drives to increase the contact between the ash particles. Unsintered deposits are made out of different particles that are isolated or only whit a particle to particle contact. Biomass ash deposits have a layer structure with an unsintered inner layer.

The inner layer, next to the heat transfer surface, generally has a particle structure, with a gas phase and solid particles. Due this structure and porosity, the thermal conductivity of this layer is low, causing a poor heat transfer and hence increasing the temperature of the deposit outer layer. The inner layer defines the thermal conductivity of

the deposit. However, due to higher superficial temperatures, the extern layer can be completely fused with the gases embedded in a continuous solid phase. Regarding the deposit shedding, the importance of sintering is the strength of the deposit increases. The strength of the ash deposit is an important fact to consider due to its direct influence in the sootblowing process.<sup>8</sup>

Sintering process can be divided into densification and shrinkage:

-Densification.

Densification will take place only when the matter is transferred from the particle volume or from the grain limit between particles. Densification of the deposits is produced when a big fraction pores are filled by liquid. Three zones can be distinguished during the densification: the first one is assigned to the formation of closed pores, second and third zone correspond respectively to pore-shrinkage and pore-filling by melt mass. The minimum apparent density, which corresponds to the maximum volume of a sample, is produced at the characteristic sintering temperature. The characteristic temperature of sintering is the temperature at which the sintering mechanism changes the formation of necks and pores to pore-shrinkage and pore-filling by melt mass. The characteristic sintering temperature gives information about in which grade the process of sintering has been produced, above this temperature the sintering rate and the strength of the deposit will suffer a significant increase.<sup>8</sup>

- Shrinkage

Shrinkage is the result of the shape change of the samples: as it was said before, the neck shrinkage is produced mainly during the first stage of sintering, while the shrinkage of closed pores and pore-filling (in the case of an excess of melted phase) occurs at the final stages of sintering. These processes depend on the physical properties of ash, as viscosity, diffusivity and surface tension.

When a small quantity of melt is present in ash, the melt matter gives adhesion to the deposits through necks formation. This drives to a local densification of a limited particle number; thereby it gives low strength to the deposit and makes it appropriate for removal by sootblowing. In the case of a bigger volume fraction of melt, sintering may be the consequence of pore shrinkage and viscous flow of the melt, which lead to an increase in deposit strength.

The superheater deposits and partially boiler bank deposits (colder places in the boiler) are hard and dense, so they cannot be removed by brittle break-up. This kind of deposit shows that sintering is especially important in the boiler bank, because there the flue gas temperature reaches the point where a maximum sintering is produced.

Deposits suffer a different process depending on its position into the furnace:

- The temperature of flue gases at the superheater input and output are typically 850-900°C and 550-650°C, respectively. These temperatures allow melting, sintering and grain growth of ash deposit to occur into the boiler. The temperature of metal near the lower superheater region is about 500°C, what induce the deposit to be quickly sintericed. The temperature of metal near the higher superheater region is generally lower than 450°C, so the deposits in this region will be less sintered making the deposits easier to remove.<sup>8, 10</sup>

- The temperature of flue gases at the entrance of the boiler bank is around 600°C, and around 400°C at the exit. The temperature of the tube surface is usually around 320°C, slowing the sintered of the deposit layer. As the deposit thickness increases during the boiler operation, the temperature of the outer layer increases. Sintering becomes faster, leading to increase the strength of the outer deposit layer. These deposits can be removed from tubes by sootblowing, breaking the weak bound between the deposit and the tubes. Hard deposits may be created in the boiler bank if the temperature reaches 500°C or more.<sup>10</sup>

- The temperature of flue gases at the entrance of the economizer is around 300-400°C, and around 350-400°C in its exit. These temperatures do not cause important sintering process or sootblowing problems.<sup>10</sup>

- Types of deposit

The characteristics of the deposit depend on composition, gas temperature, gas flow, gas speed and temperature of the heat transfer surface where the deposit is formed. Alkali content in biomass fuels creates really serious problems with fouling and slagging. There are two types of deposits:

- Slagging deposits, often situated in the high temperature region, where there is a direct exposition to the flames.

- Fouling deposits, created in the convective pass of the boiler.

#### -Slagging

Slagging deposits are fused or sintered deposits located on the heat transfer surfaces. Changes in composition and the temperature profile at the tube surface are really important. Slagging is more important in the area of radiant heat transfer, the areas that are direct contact with the flames, and the hottest areas of the boiler.

The heat transfer surface in a boiler is not enough high to melt the first deposit layer, which is formed of small particles not very sintered and a few bigger impacted particles. As the deposit grows, its surface temperature increases reaching the melting temperature. The increase in the deposit surface temperature produces the melting of the deposit. Due the melt matter, most of the fly ashes get glued to the surface.

Some boilers are designed to extract the ashes by slagging. In other case, slagging may cause efficiency problems reducing the heat transfer because of the change of the thermal conductivity of the system.

#### -Fouling

Fouling deposits are compound mainly of fly ash particles with weak bonds. At first, the outer layer of the deposit is porous (Fig 3) but later during sintering, the strength of the deposit increases as a function of time and temperature.

Two types of fouling deposit exist: one formed at high temperature and other at low temperature. High temperature fouling occurs in the regions where the temperature is enough high to destabilize the sulfate phase and consist of fly ashes. Low temperature fouling occurs in the colder parts of the boiler (650-975°C) and consists of fly ashes bonded together by alkali silicate phases.<sup>8</sup>

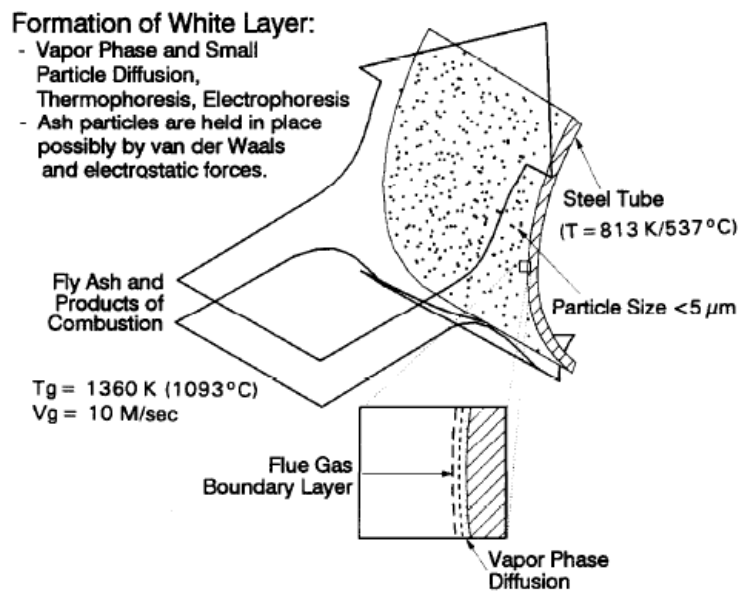


Fig. 3: Formation of initial deposit in fouling deposits. <sup>7</sup>

- Composition of biomass deposits

The different properties of fuel and biomass ash comparing to the other fossil fuels result in different combustion and ash deposition. Gases with a high K concentration, salts and silicates with low melting temperature are formed during straw combustion. These potassium components have an important role in the deposit formation acting as the glue that bonds the fly ash.

Inner layers of the hottest deposits are mainly compound of alkali sulphates, while in deposits collected in cooler points are compound of sulphates and chlorides. The principal cause of tube corrosion is the presence of chloride salts in biomass ashes.<sup>11</sup>

The reason why biomass ash is partially melted during thermal conversion is because potassium compounds with low melting point are formed; meaning that overall melting point of the deposit is considerably lowered.<sup>12</sup>

The superheater deposits had a composition very similar to the fly ash, whereas the furnace deposits were enriched in silicon and calcium.

The inner layer of straw deposits contains high quantity of chlorine and potassium, and small amount of silicon. The central part is mainly composed of potassium and chlorine, but important amounts of silicon and calcium can be observed. The outer part is mainly composed of potassium, calcium and silicon; with almost no chlorine. The deposits have a layer structure with a dense layer of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  near the metal surface. Firstly, particles of KCl are deposited on the surface which later reacts with sulphur compounds ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) forming the inner  $\text{K}_2\text{SO}_4$  layer.<sup>13</sup>

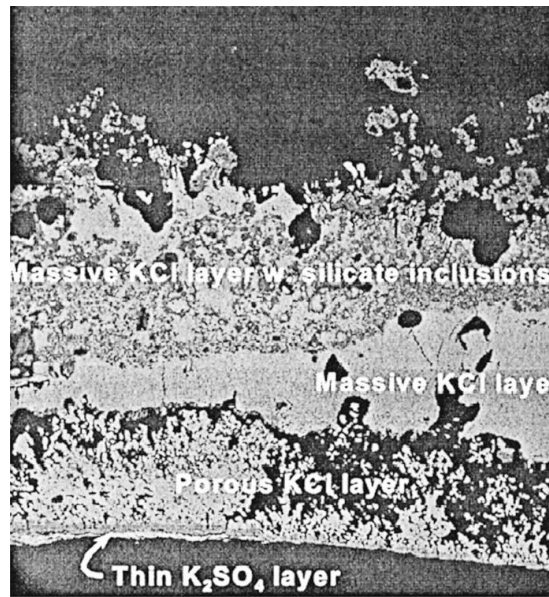


Fig. 4: SEM-micrograph showing typical deposit structure for mature deposits.<sup>13</sup>

In Figure 4 it is shown a typical deposit structure that is described in Table 2. This is a very representative image of what will be investigated in the laboratory, where the structure of the deposit can be seen in detail.

Table 2: Description of the layered structure of mature deposits, with the innermost layer (i.e. layer 1) placed just next to the base metal.<sup>13</sup>

Description	Thickness
1- A thin layer of Fe/Cr-oxide	40–80 $\mu\text{m}$
2- A thin dense layer of $\text{K}_2\text{SO}_4$ with ‘threads’ of $\text{Fe}_x\text{O}_y$ in it	40–100 $\mu\text{m}$
3- A thicker porous layer of KCl	0.2–2.0 mm
4- A quite thick massive layer of KCl	0.3–1.5 mm
5- A quite thick massive layer of KCl with inclusions of ash particles	0.4–2.0 mm
6- A porous layer consisting of sintered fly ash particles	0.2–5.0 mm

Figure 5 gives a visual idea of how the deposit evolves.

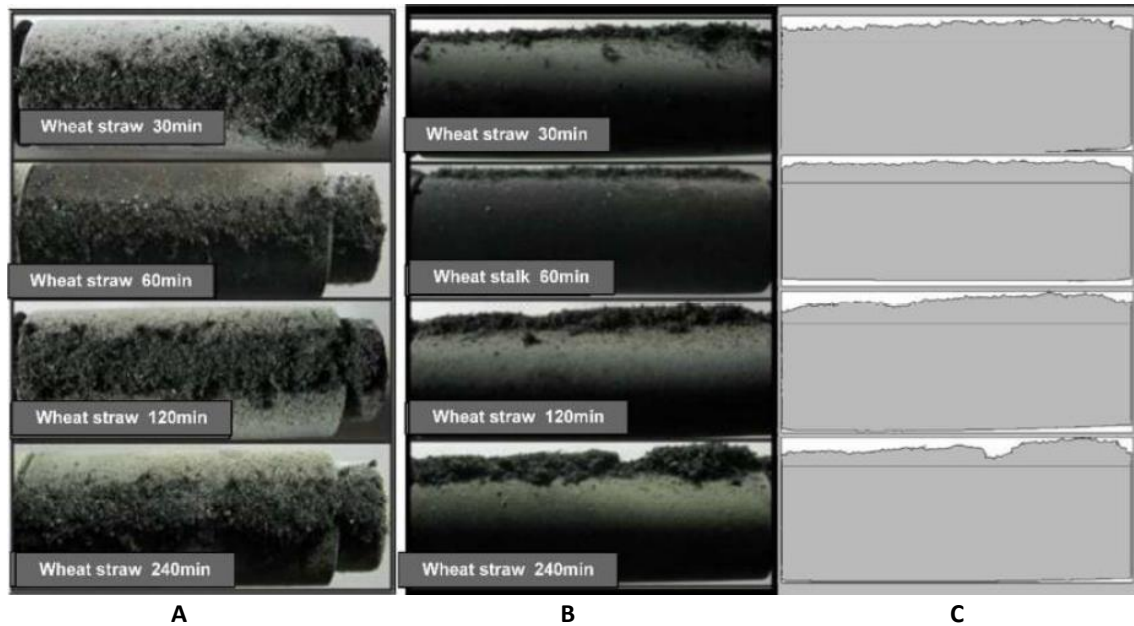


Fig. 5: Pictures of ash deposits from wheat straw combustion under various sampling time: (a) top view, (b) front view, (c) projected deposit área.<sup>14</sup>

#### 4. Shedding of biomass ash deposits

Deposits formed on heat transfer surfaces can reduce the thermal efficiency of the boiler, and may block the flue gas way causing boiler shutdowns. Because of that, an effective deposit removal must be realized in order to ensure a good operation.

Shedding is a process of deposit elimination when the deposits break off the tubes surface. Ash deposits can be removed from boiler heat transfer surfaces using artificially induced methods, but deposits can also be removed without any external influence.

Natural shedding can be caused by erosion, gravity force and thermal stresses. Artificial shedding is caused by artificial erosion (sootblowing), and by mechanically and thermally induced stresses within the deposit.

The places where shedding takes place are the deposit surface, the deposit-tube interface and inside the mass of the deposit. Erosion and melting causes the removal of deposits from the deposit surface; while gravity force and thermal stresses causes the removal of deposits from tube surface or causes fractures inside the deposit.

##### -Erosion

Deposits are eroded by non-sticky fly ash particles. Quartz particles collide with the deposit causing erosion by cutting. Erosion can be describe as a gradual removal due to repeated impact and cutting actions. Sootblowing can also cause deposit erosion, especially when steam is used.

##### -Gravity shedding

Gravity shedding is caused by the deposit weight which tends to break it down. When the gravitational force is larger than the adhesion strength in the deposit, shedding

takes place. Gravity shedding of ash deposits depends on the gas temperature distribution within the boiler, deposit composition and degree of deposit sintering.

Melting is another form of gravity shedding. If the conditions into the boiler permit the development of a low viscosity deposits, molten deposits could flow down the boiler walls.

- Thermal shock

Thermal shock is caused by temperature changes due to the difference in the thermal expansion coefficients between tubes and the deposits. A sudden temperature change can cause an irregular expansion of the deposit and the tube, leading to deposit fractures. The sudden temperature changes can be caused by alterations in flue gases temperature.

- Brittle break-up

Brittle failure originates from the deposit surface. When a jet penetrates into the surface defects of the deposit causes the break of the deposit. When a jet hits a brittle deposit, it shatters the deposit into pieces (Fig. 6).

- Debonding

Kraft recovery boilers investigations have shown that due to the flue gases temperature, in the superheater region hard deposits are formed. These deposits cannot be broken and removed by the brittle break-up mechanism. These dense and hard deposits can be removed by debonding from the tube surface (Fig. 6).

A deposit is removed by debonding when the created force overcomes the adhesion force between the tube and the deposit. If a hard deposit is weakly joined to the tube surface can be removed by debonding with a weak jet. The chemical composition and the thermal characteristics of the oxide layer, formed on the boiler tube, influence the adhesion of the deposit.

Excessive vibrations caused by sootblowing can lead to the tube failure by fatigue, while moderate vibrations may help the debonding process.

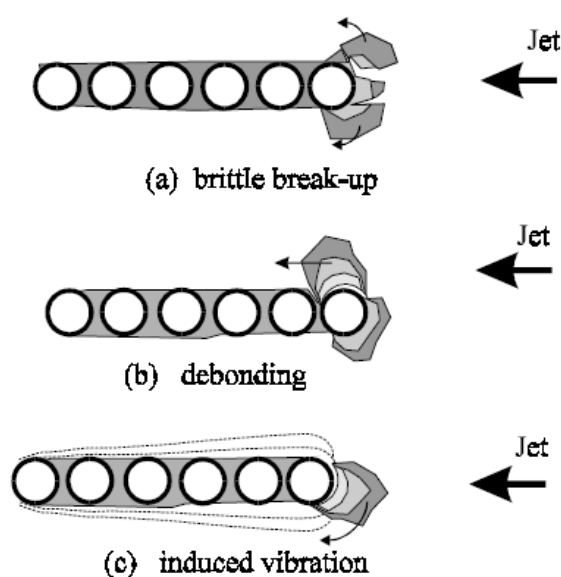


Fig. 6: Mechanisms of deposit removal.<sup>15</sup>



- Industrial shedding techniques

The frequency of naturally shedding can be increased by different techniques, such as sootblowing, detonation waves, shot cleaning and rapping gears.

#### - Sootblowing

Ash deposits are generally removed by sootblowing, which use high pressure water, air or steam. The deposit removal is caused due to mechanical and thermal stresses into the deposit. To ensure maximum boiler efficiency the sootblowing process has to be optimized because sootblowers also consume an important portion of the boiler steam production.<sup>9</sup>

Cleaning of heat transfer surfaces is useful when ash deposits are no highly sintered or highly bonded to the tubes surface. Some deposits are removed by sootblowing leaving the tube surface almost clean. On the other hand, hard deposits can leave a thin coverage of deposits which favors the appearance of new deposits. Because of this, it is important to have a comprehension of the deposit formation, in order to set the sootblowers.

During sootblowing a high pressure steam hits the ash deposit. Sootblowing can cause thermal shock, if there is a large temperature difference between the sootblowing fluid and the deposit. When a jet hits a deposit, there are two forces induced in it:

- A longitudinal (drag) force, in the axial direction of the jet.
- A lateral (lift) force, perpendicular to the jet axis.

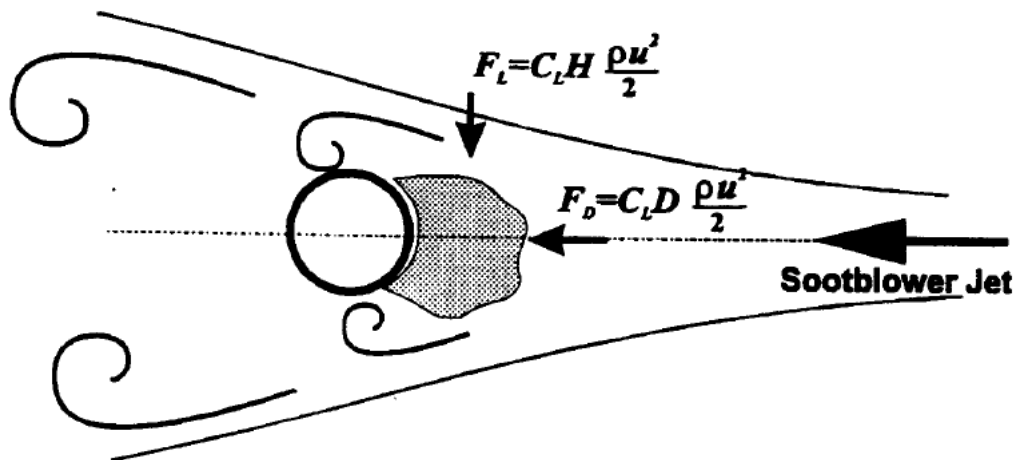


Fig. 7: Sootblower jet-deposit interaction<sup>9</sup>.

The deposit removal is not only influenced by the forces magnitude, but also by their direction. If a jet push the deposit onto the tube surface compressive stresses is produced, this alone rarely causes deposit removal. If the force is produced from the side, the tensile stress will induce the deposit removal. If the force is done from the front , the lift force is much more effective than the drag force which pushes the deposit onto the tube surface.

The characteristics that define de removal capacity of a sootblower are: the Peak Impact Pressure (PIP) and the deposit strength. To remove the deposit the PIP must be higher than deposit strength. Shedding is also affected by the deposit strength. For example, a non-sintered and porous deposit can be removed easily regarding its weak

strength. Sintering makes the deposit to consolidate and to build-up strength, which then makes it more difficult to remove mechanically. The tube surface temperature has an important effect in deposit removal. The temperature increase of the tube surface makes the deposits harder to eliminate.

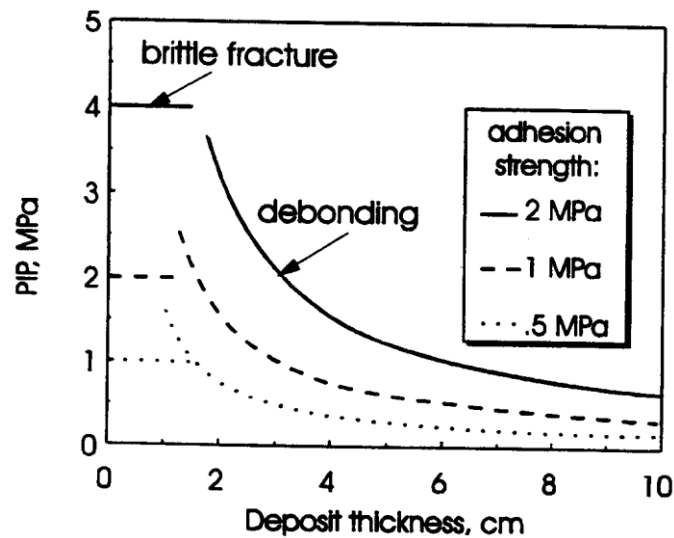


Fig. 8: PIP required to remove deposit by brittle fracture and by debonding<sup>9</sup>.

In Figure 8 it is shown the relation between the pressure made by the sootblower and the deposit thickness. It can also be observed how the thickness of the deposit influences the shedding process. Until 2 cm of thickness the shedding process is led by brittle fracture, however from 2 cm debonding is the most important process.

#### - Other mechanisms to remove deposits

Sonic waves induce fluctuations in a flowing gas, forcing the particles within the gas to oscillate. This motion may loosen an ash deposit. Sound waves are highly reflective, eliminating the possibility of particulate accumulation in blind spots, which is sometimes the case with the mechanical methods, such as sootblowing and rapping gears. This method does not damage the heat transfer surfaces, as does a high pressure. The use of sonic waves decrease down-time, reduces the boiler wear, and minimizes steam and compressed air consumption.

Heat transfer surfaces can also be cleaned using small particles by the shot cleaning method.

The gears method is mainly used in waste incineration plants. The beating energy causes the upright suspended heating surfaces to vibrate and remove the dirt from them.

Deposition and shedding measurements can provide useful information in order to better understanding of deposit shedding. Studies have shown that the deposit surface melting is the main mechanism of straw ash deposit shedding in grate fired boilers with flue gases temperatures above of 1000°C.<sup>2</sup>

In order to avoid deposition problems in biomass fired boilers, the use of different additives can be useful. The additives change the fly ash composition produced by favoring the formation of Cl in the gas phase (HCl), and the formation of ashes with higher melting temperatures. The commonly used additives include Ca, S and P rich materials.

Addition of additives in the fuel for K capture or leaching out of K from fuel is also employed to reduce the potential ash deposit formation on the superheater tubes. Other additives may also be used to inhibit sintering of ash deposits.

The main conclusions are the following:

- The most important process in shedding is debonding, where a deposit layer is being removed due to a breakoff of the deposit from the tube surface.
- Shedding process is strongly related to the strength of the innermost salt rich layer.
- The shedding rate is in most cases higher at a probe temperature of 500 °C than at a probe temperature of 600 °C.<sup>2</sup>

## **5. Sintering and strength of biomass deposits**

The removal of fireside deposits in boilers is a complex problem which involves the interaction between the fluid mechanics of the sootblower jet and the solid mechanics of the deposit. A significant fraction of the boiler steam production must be used to keep the fireside passages open. Ineffective cleaning eventually leads to boiler shut down for water washing causing loss in production.

The analysis of deposit removal mechanisms shows that deposit resistance to sootblowing depends mainly on deposit mechanical strength and strength of adhesion to the tubes.

Principally, deposits gain strength by two processes: (1) solidification of molten or partially molten phases, and (2) sintering of solid ash particles. Solidification is dominant in the regions of high flue gas temperatures, such as the superheater region.<sup>8</sup>

### **-Deposit strength**

The deposit strength is one of the most important factors influencing the process of deposit removal. As it was said before, the deposits strength is strongly related to the deposit porosity, the composition, and the temperature distribution inside it, as well as the temperature of the boundary interfaces (interface between a tube surface and a deposit, and interface between deposit layers).<sup>8</sup>

From the point of view of the removal of a deposit, the tensile strength is the most important property, because the material tends to break at its weakest point. The mechanical tensile strength of the deposit is an important property in shedding, which varies from location to location within a boiler because of variations in the deposit. In the superheater region and partially in the generating bank, the deposits are so hard that they cannot be broken and removed by the mechanism of brittle break-up.<sup>8</sup>

The debonding removal is controlled by the adhesion strength of the interface between the deposit and tube surface. Adhesion strength is characterized by the force, required to remove the deposit from a surface. This strength is generally much smaller than the mechanical strength of the deposit at temperatures above 350°C. Therefore, the debonding removal mechanism is probably dominant in many locations within recovery boilers.<sup>8</sup>

Sintering starts at a temperature of about 300°C, and deposit strength increases with temperature, until it becomes plastic at temperatures near the first melting temperature which is typically in the range from 520 to 580°C.<sup>8</sup>

Experiments showed that as the porosity of a biomass deposit sample starts to decrease (due to the increase in temperature), the bend strength of a deposit start to increase, reaching the maximum value at the minimum porosity. The bend strength

suddenly decreases at temperatures above the first melting temperature, almost reaching zero at 600 °C. The low bend strengths are presumably due to the presence of a liquid phase. It acts as a 'lubricant' between dust particles allowing the deposit to deform plastically rather than to break in a brittle manner.

It can be expected that the strength of boiler deposits is lower when measured at high temperatures, than at room temperature. Experiments showed that the strength of the sample deposit, when measured at 400–550 °C, is 50–80% of the value measured at room temperature.<sup>8</sup>

#### - Deposit adhesion strength

Adhesion forces between two bodies may be characterized by the minimum shear or tensile stress at the contact surface, required to cause separation. The higher the adhesion strength is, the more difficult it is to detach a piece of the deposit from the tube surface. Adhesion forces depend on the tube surface conditions (temperature and roughness), the deposit particle size, and the deposit composition.

Adhesion forces between two bodies may be characterized by the minimum shear or tensile stress at the contact surface required to cause separation. In the case of boiler tube deposits, these bonding forces may depend on many parameters: tube surface condition (temperature and roughness), velocity and temperature of flue gas flow, deposit particle size and composition.

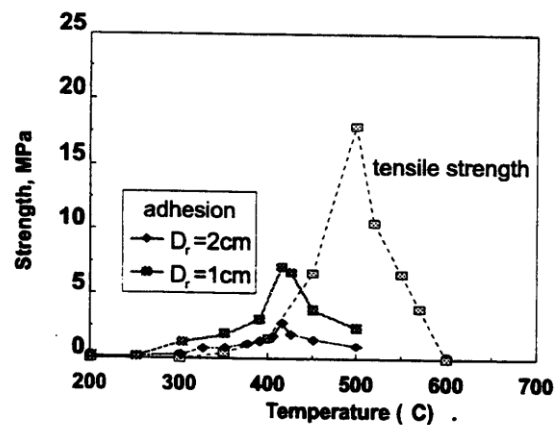


Fig. 9: Deposit adhesion and tensile strength as a function of temperature.<sup>9</sup>

Adhesion strength depends greatly on substrate temperature. Strength was zero below 300°C increased to a maximum value at about 415°C and then decreased, presumably due to liquid phase formation (Fig. 9). The adhesion strength peaks at a lower temperature than the tensile strength does.<sup>8</sup>

Adhesion strength depends on deposit sample size: the adhesion strength is greater for smaller samples. Large samples may be relatively weaker than the small ones because of the greater effect of thermal shock in the process of solidification or because larger deposits simply have more and larger flaws which initiate failure. The result also show that adhesion strength is inversely proportional to the sample diameter for  $d > 1\text{cm}$ . However, no further increase in adhesion strength was observed for rings less than 1 cm in diameter. Therefore, the adhesion data for the 1 cm ring represent the maximum adhesion strength, measured in the experiments.

Compared with the tensile strength of sintered dust, the adhesion strength is much smaller, and reduces with the size of a sample. This implies that deposit removal by debonding is probably the dominant mechanism of removal in locations where sintering occurs:

- The adhesion strength depends strongly on the substrate temperature. At low temperatures, the adhesion strength is low. With an increase in temperature, it increases to a maximum, and then decreases, probably due to the formation of a liquid phase.

- The adhesion strength depends on the sample size: it is greater for smaller samples, which is probably due to greater effect of thermal shock in the solidification of larger samples, or because larger samples have more and larger flaws, which may initiate failure.

- At temperatures above 450 °C the adhesion strength between a deposit and a tube surface is much smaller compared to the tensile strength of a sintered dust. This implies that debonding is probably the dominant mechanism of removal in locations where sintering occurs. Deposit removal by debonding may be dominant in many locations in a recovery boiler, because for a sintered deposit the adhesion strength is typically several times smaller than the deposit strength. The adhesion strength is a strong function of tube temperature; it is very low at temperatures below 300°C, but increases markedly and reaches a maximum at 400-450°C.<sup>8</sup>

The ratio between the adhesion strengths of the strongest and the weakest samples of molten precipitator dusts coming from the kraft recovery boiler was as large as 10 times. This indicates that even if the sootblower pressure is high enough to remove a portion of a deposit having the average adhesion strength, it may not be powerful enough to remove all pieces of the deposit from a given location. Removal of all pieces of deposit typically requires a Peak Impact Pressure (PIP) two to three times higher than that required to remove the bulk deposit. The average deposit adhesion strength primarily depends on the surface temperature. Also, study shows that the contact area between a deposit and a surface is very important for the removability of the deposit attached to the tube: the smaller the interface is, the easier it is to remove the deposit.

Experimental study of ash deposition and shedding in a straw fired boiler showed that in a tube–deposit system two types of adhesive contacts can be distinguished:

1. Tube–deposit interface, between the tube and inner deposit layer.
2. Interface between the layers inside the deposit, i.e. between the initial inner layer (formed by condensation) and the thicker outer layers (formed by inertial impaction of ash particles).

Adhesion depends on the surface temperature in a way similar to the dependence of the tensile strength on sintering temperature: it increases sharply with temperature, reaches a peak and then drops with further increase in temperature. In most studies alkali metals and chloride have been identified as the main cause of low temperature sintering.

There are, however, important differences between tensile and adhesion strength. First, adhesion strength typically is several times lower than tensile strength, which in many cases makes it easier to remove the deposits from the tube surface, than to break them. Second, adhesion strength decreases with deposit size. Large samples generally have more weak points, than smaller ones. These weak points facilitate debonding and act to reduce the adhesion strength of larger samples.

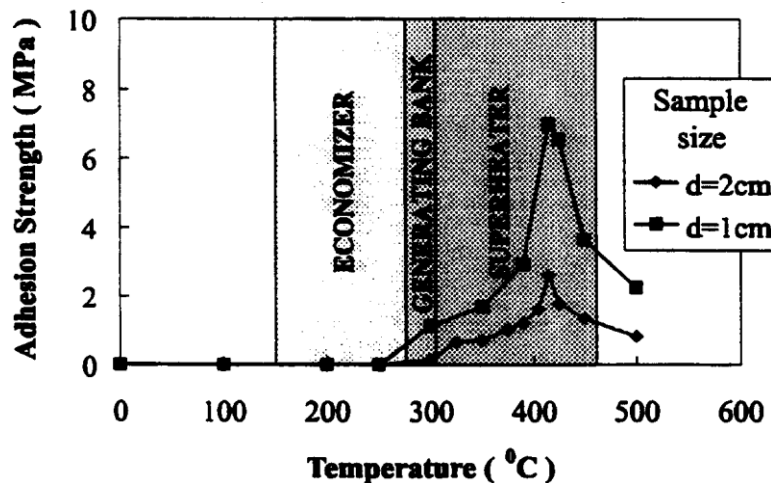


Fig. 10: Adhesion strength vs. tube temperature in the different zones typical of recovery boilers.<sup>9</sup>

## 6. Modification of equipment and development of measuring method

### 6.1 Introduction

Due to the problems that biomass deposits cause in boilers, it is necessary to remove them from the tubes and boiler surfaces. There are different methods of removing the ash deposit, but the process which leads shedding is debonding. Debonding involves the break up between the tube surface and the deposit. This process is influenced by the adhesion strength, elastic properties, ash viscosity, thermal properties and chemical composition of biomass deposits. The inner layer of the deposit mainly consists of salts and the break up of this salt layer lead to the process of debonding. That is why this layer will be simulated and studied in the experiment.

The goal is to study the influence of temperature, the composition of biomass ash and sintering conditions of biomass ash strength. With this propose a device has been modified and developed.

### 6.2 Equipment and modifications

The equipment is formed mainly out of an oven and a mechanical arm. The experiment is mainly based on press one metal block, which had been previously bounded to another one with artificial ashes, until the break up between the two blocks occurs.

The inside of the oven is made out of insulate material. On the left side there is a hole where the mechanical arm goes inside.

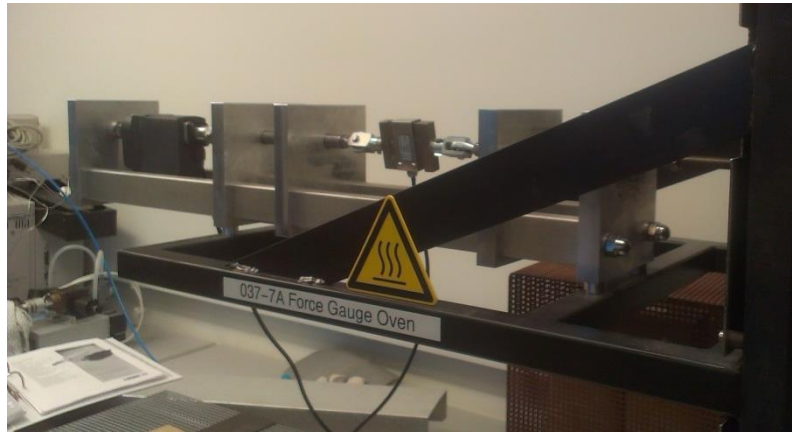


Fig 11: Mechanical arm.

The inner layer of biomass deposit, which properties are being investigated, is formed mostly by  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Because of this, heating elements have to be protected against reaction with volatile potassium species. At high temperature alkali materials react causing severe damage to the heating elements. With this porpoise there have been made some pieces out of insulate material to protect the resistors.

The mechanic arm is pushed by a motor, which moves the structure; a sensor, which measures the strength on the arm is making in each moment; and a metal bar, which puss directly on the sample. The sensor is connected to computer software where it is possible to see the force evolution during the test. The movement of the puss mechanism is controlled by a connection box where, for example, it is possible to modify speed and force.



Fig 12: Motor

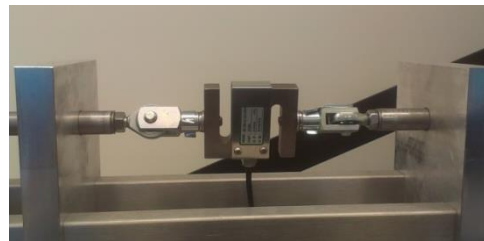


Fig 13. Sensor



Fig. 14: Connection box

With a temperature controller and a sensor placed the oven, the heating up process is controlled. There is also a temperature sensor placed near the heating elements not to reach high temperatures too fast.



Fig 15: Temperature controller

There is an important problem in the heating up process. The sensor which controls the temperature is located in the central room, in the same place as the samples, so until the sensor doesn't reach the programmed temperature the resistors keep working with all power, what is really dangerous. Due to the isolate walls which protect the heaters from the alkali reaction there is a big delay between the resistors and the central room and there is real danger that the heating elements get burned.

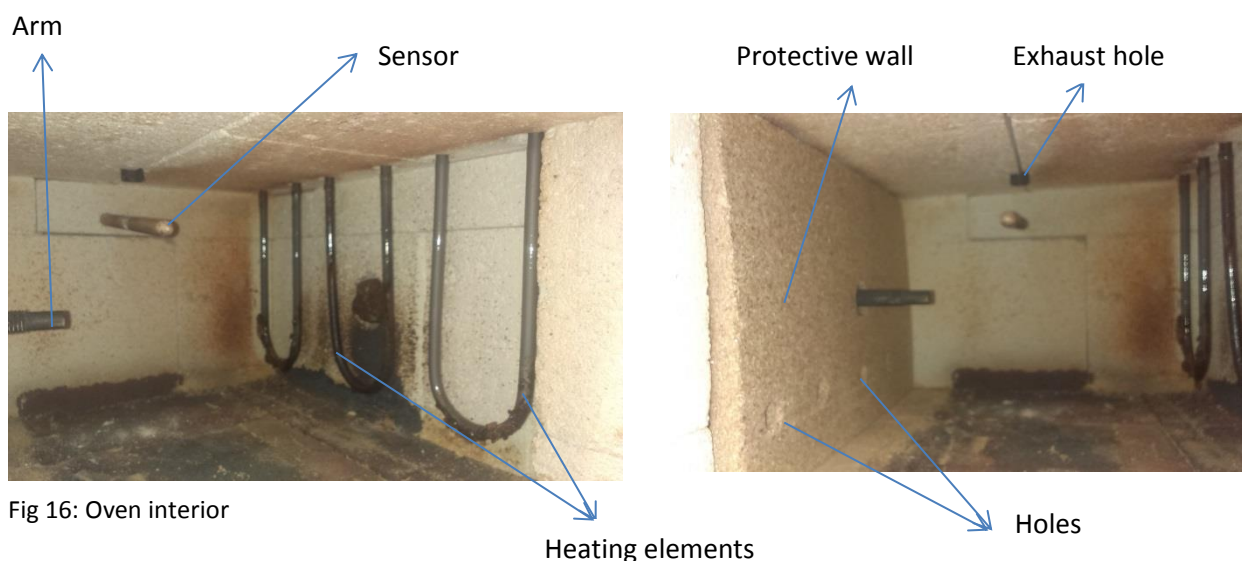


Fig 16: Oven interior

There is also a nitrogen flow into the oven, which is helpful to distribute the temperature inside the oven. The insulate pieces which are protecting the heating elements are also provided with some holes through them nitrogen goes into the main room of the oven. Nitrogen goes into the oven from the top to both rooms where the heating elements are. From there it goes to the central room helping at the same time cooling down the heating elements and heating up the central room. Finally it goes out through one hole on the top of the oven.





Fig 17: Valve controlling the flow of nitrogen

### 6.3 Experimental process

There is a big variety of experimental process that can be done, however to develop the process and the equipment it has been started with the basics.

The sample is formed by one big steel block and a steel cube (3×3×3cm). The ashes are placed between the two blocks. Firstly it was needed to oxidize the metal blocks before make any experiments. After this the first step was to test the samples at 400°C.

- 6- Clean the contact surface
- 7- Distribute 1 g of KCl on the contact surface. Approximately 1mm of thickness.
- 8- Heat up the oven until 700°C during two hours. Inside the oven there will be to samples.
- 9- Keep the temperature at 700°C during one hour.
- 10- Cool the oven until 400°C. (30')
- 11- Test the first sample and make the measurements.
- 12- Push the second sample until the correct position and test it.

The variables in the experiment are the temperature and the composition of the glue, so there are so many possibilities to investigate: vary the temperature into the oven, e.g. heat the oven until 700°C, then a cooling phase, and finally a heating stage to make the measurement at 400°C; check the effect of high temperature (600 - 700 - 800°C); or play with salt proportions.



Fig. 18: Samples

## 6.4 Initial results

After some experiments, other variables could be taken into consideration: the position into the oven (inner sample or outer sample), and the fact that the surface of the block can be new or old. In the cooling process, the sample which is near the door experiment a faster cooling. There can be differences between a new surface and an old one.

The results obtained after this first test are the following:

	New surface	Old surface
Inner sample	Sample 3 – 34N Sample 5 – 65N Sample 2.1 – 38N	Sample 4.1 – 26N Sample 1.2 – 60N
Outer sample		Sample 3.1 – 27N Sample 1.1 – 25N Sample 5.1 – 45N Sample 2.2 – 25N

It can be observed at least a pair of results that are not consistent with the other data (Sample 5 and Sample1.2). After analyzing these results it is difficult to see a systematic behavior, so it is necessary to improve the method.

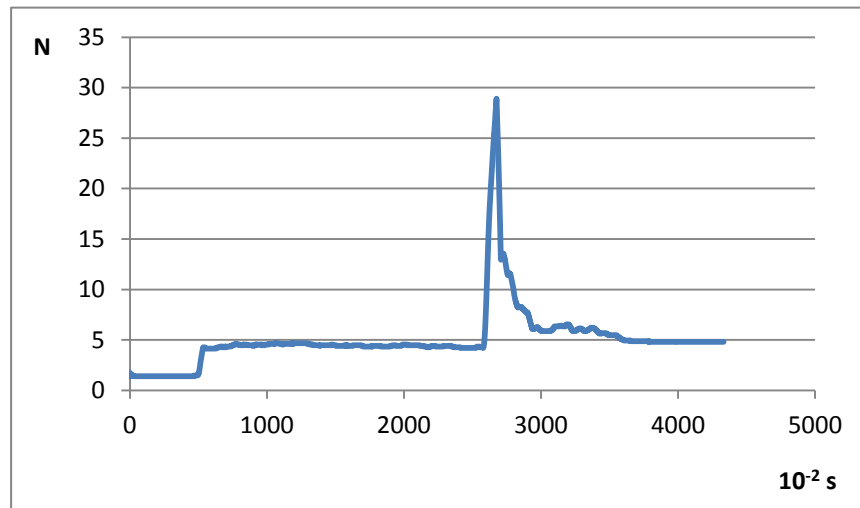


Fig. 19: Sample 1.1

In Figure 19 the evolution of the force made by the arm during the test of sample1.1 is shown. The peak represent the moment when the salt layer breaks up.

## 6.5 Improvements

The variability of the results may be due to the different porosity of the salt layer in each sample. The size of the salt crystals is not homogeneous, so to be sure the porosity is always the same to make powder out of the salt crystals can be a possibility.

There are also some problems on the pushing process, because sometimes if the union is very strong the sample moves up invalidating the test. The solution would be to fix the sample in a better way to be sure it does not move during the test.

During the experiment temperature in the heating elements reach 1200°C, may be some part of the salts has been melted. In order to know if the salts had been melted or not, other temperature sensor will be installed directly in the samples.

A new operational process is being developed trying to simulate a more real behavior. The surface with ashes will be situated now in vertical direction so that the arm will make the effort on the bounded surface. For this will be necessary to glue the metal blocks before turn it and make the test.

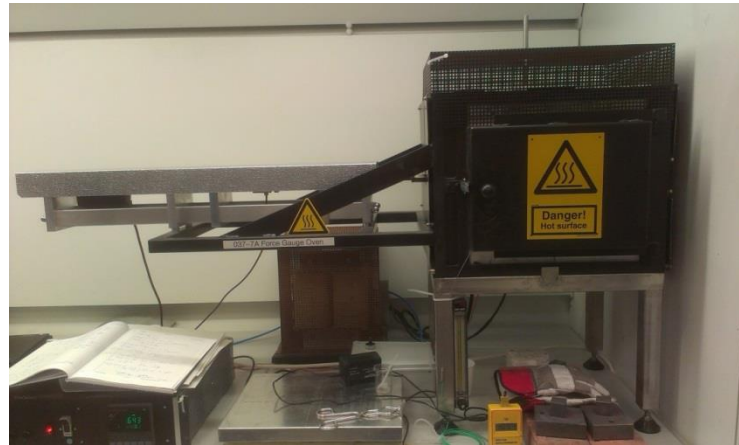


Fig. 20: Force gauge oven

## 7. Deposit strength measurements

After analyze the first results it was concluded that new changes must be introduced into the experimental process. As it was said in the previous report, the variability of the results may be due to the different porosity of the salt layer in samples. The size of the salt crystals is not homogeneous, so to be sure the porosity is always the same, the first step was to make powder using a mortar.

First results with powder showed that the bond between the two metal blocks was too strong. It could be because having smaller salt particles, diffusion process increases causing stronger bonds. The break up could not take place without damaging the sensor or the isolate walls because forces of 200N were reached. To solve this problem new metal blocks were manufactured with the intention of reducing the contact area, decreasing the force needed to break the union. The size of the new blocks is 15x15x30mm.

Some changes have been done in the set up in order to fix the sample and try not to cause damage in the insulate walls. Another block of insulate material was introduced into the oven with this porpoise. This block transmit the force to the insulate wall trying to distribute the strain.

Due this new change two more samples can be heated up into the oven making a total of four samples each test and a new experimental process can be done. The new two samples introduced in the oven have suffered a different heating process. The temperature profile of the new samples is shown in Figure 23.

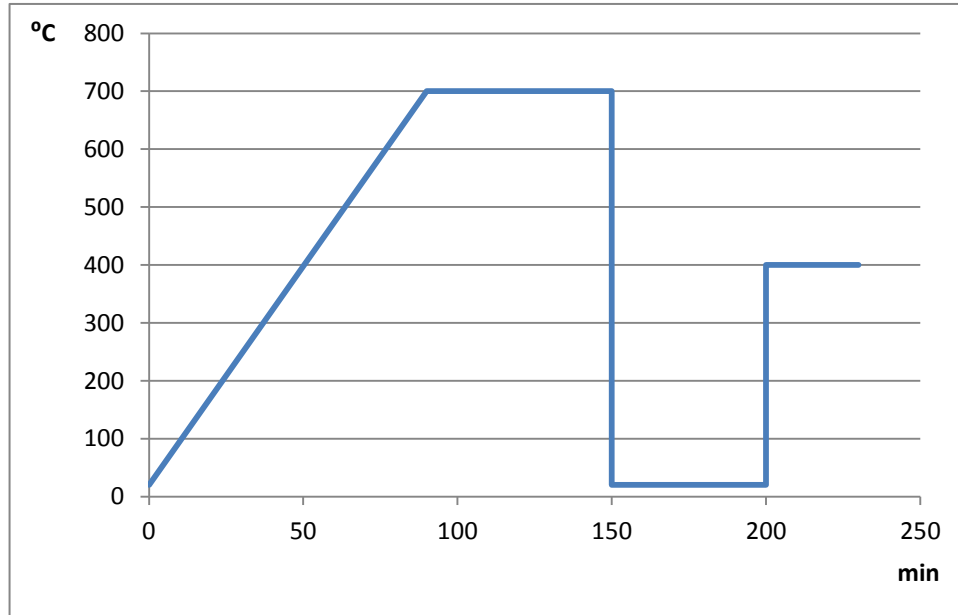


Fig 21: Temperature profile

The metal blocks have two holes in the horizontal way so the samples can be taken out the oven with a metal device, a kind of blade.

The results obtained in the four first tests with the new small metal blocks were in the order of 10N. Being these forces too small to obtain good results a new try with the big blocks (30x30x30mm) was done confirming previous data: needed forces to break the bond between the two blocks reached 200N.

A new change was introduced trying to solve the problem with the small forces. The samples have been lifted with the aim of pushing the sample from the bottom. In this manner as it can be observed in Figure 24, the moment that the force caused initially disappear and the forces needed to break the bond are bigger.

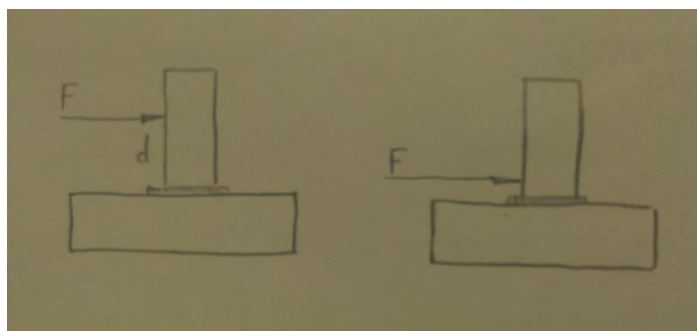


Fig 22: Force diagram

After these changes five tests have been made still obtaining heterogeneous results. After observing the results it has been concluded than the parameters that can influence the outcome are the state of the oxide layer and the initial compression of the salt layer.

These are the results of the five tests:

Test 1

Sample1.7 – 22,5 N  
Sample2.7 – 30 N  
Sample3.5 – 100 N  
Sample4.4 – 25 N

Test2

Sample1.8 – 90 N  
Sample2.8 – 20 N  
Sample3.6 – 160 N  
Sample4.5 – 90 N

Test 3

Sample1.9 – 25 N  
Sample2.9 – 75 N  
Sample3.7 – 170 N  
Sample4.6 – 30 N

Test4

Sample1.10 – 60 N  
Sample2.10 – 30 N  
Sample3.8 – 170 N  
Sample4.7 – 33 N

Test 5

Sample1.11 – 120 N  
Sample2.11 – 100 N  
Sample3.9 – 160 N  
Sample4.8 – 25 N

If the kind of break up is analyzed, there are two main possibilities: the break up take place in the salt layer, or the break up take place in the oxide layer. If the break up take place in the salt layer it can be in the boundary between the small block and the salt layer or between the salt layer and the big block.

There are four possible places into the oven: samples 1 are inside on the left, while samples 2 also on the left but next to the door; samples 3 are inside on the right and samples 4 are on the right next to the door. Samples 1 and 2 have the same experiment process, while samples 3 and 4 have a different experiment process.

As it can be seen in Figure23, Sample1.7 (left) and Sample2.7 (right) suffer different kind of break up. The same can be observed in Figure 24.



Fig 23: Sample1.7 (left), Sample2.7 (right)

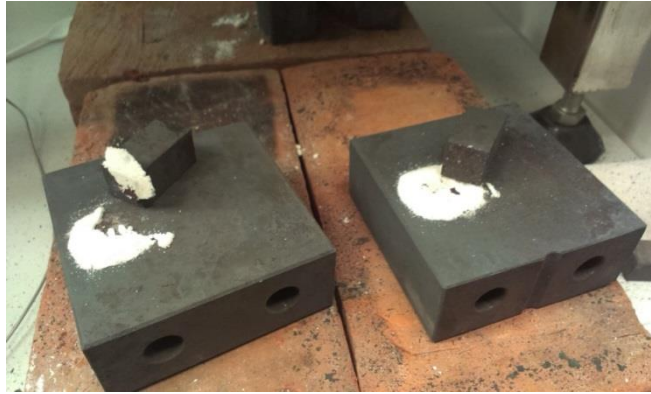


Fig 24: Sample1.8 (left), Sample2.8 (right)

When the break up take place in the oxide layer or in the boundary between the salt layer and the small block (Figure 23) the force needed to break the bond is smaller.

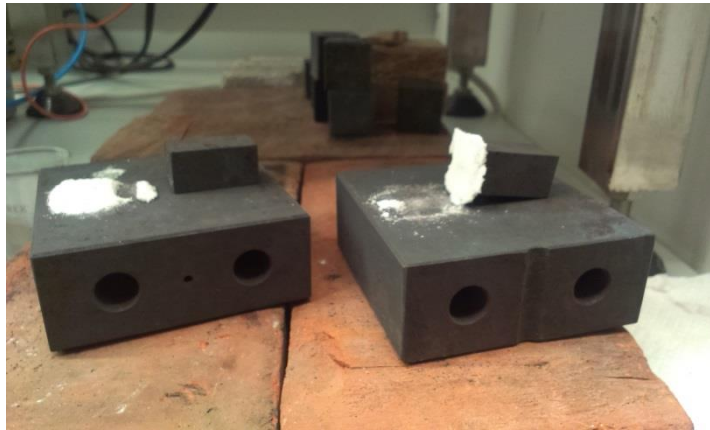


Fig 25: Sample1.9 (left), Sample2.9 (right)

If the results are sorted depending on the samples position into the oven and noticing the different types of break up, the results have more sense. However, there are still some results (indicated in red) that do not fit with the other data:

Sample1.7 – 22,5 N	Oxide layer
Sample1.8 – 90 N	Salt layer
Sample1.9 – 25 N	Oxide layer
Sample1.10 – 60 N	
Sample1.11 – 120 N	Salt layer
Sample2.7 – 30 N	Salt layer
Sample2.8 – 20 N	Oxide layer
Sample2.9 – 75 N	Salt layer
Sample2.1 – 30 N	

Sample2.11 – 100 N Salt layer

Sample3.5 – 100 N

Sample3.6 – 160 N

Sample3.7 – 170 N

Sample3.8 – 170 N

Sample3.9 – 160 N Salt layer

Sample4.4 – 25 N

Sample4.5 – 90 N

Sample4.6 – 30 N

Sample4.7 – 33 N

Sample4.8 – 25 N Oxide layer

Contrary to what was thought, it seems like the state of the oxide layer plays an important role in shedding. Because of this, the thickness of the oxide layer will be controlled trying to have always the same conditions and the same type of break up. With this purpose after each test the oxide layer will be completely removed with a metal lime.

The first test removing the oxide layer showed that the oxide layer formed during the process was too weak and all samples broke on that point (Figure 27).



Fig 26: Weak oxide layers

After this test some more changes were introduced in the set up due to another oven failure: the isolate wall that was protecting the heating elements against corrosion was replaced with another metallic wall. The flow of nitrogen was also replaced by a flow of air in order to obtain a homogenous oxide layer. All changes that have been introduced on the set up will be explained in a subsequent section.

Again with the aim of controlling the oxide layer, the surface of the small blocks will be cleaned and previously oxidized in another oven at temperatures of 600°C, 700°C and 800°C. The process that will be followed is the next:

- 5) Clean the surface with a metallic lime.
- 6) Oxidize the blocks - 600°C, 700°C, and 800°C.
- 7) Test the samples with a salt layer of KCl.



- 8) The temperature profile of the test will be the next:
  - a. Heat the oven during approximately 1 hour until 700°C.
  - b. Maintain the temperature at 700°C for 1 hour.
  - c. Cool down the oven until 400°C.
  - d. Make the test.

In Figure 27 a comparison of test results using different oxidation processes is shown. It can be observed how the initial oxidation process of the small blocks influences the final result. The higher the oxidation temperature, the greater thickness of the oxide layer and the higher the force required to break the sample.

The results obtained with an oxidation temperature of 800°C during 8 hours are not uniform, maybe due to the properties of the steel used in the experiments (Stainless steel SS304 –AISI304). It has been observed that the samples suffer important corrosion problems when they are exposed to 800°C during 8 hours (Figure 28). Anyway the blocks for future tests will be oxidized following this process with the purpose of getting higher forces. Only blocks in good quality will be used in tests.

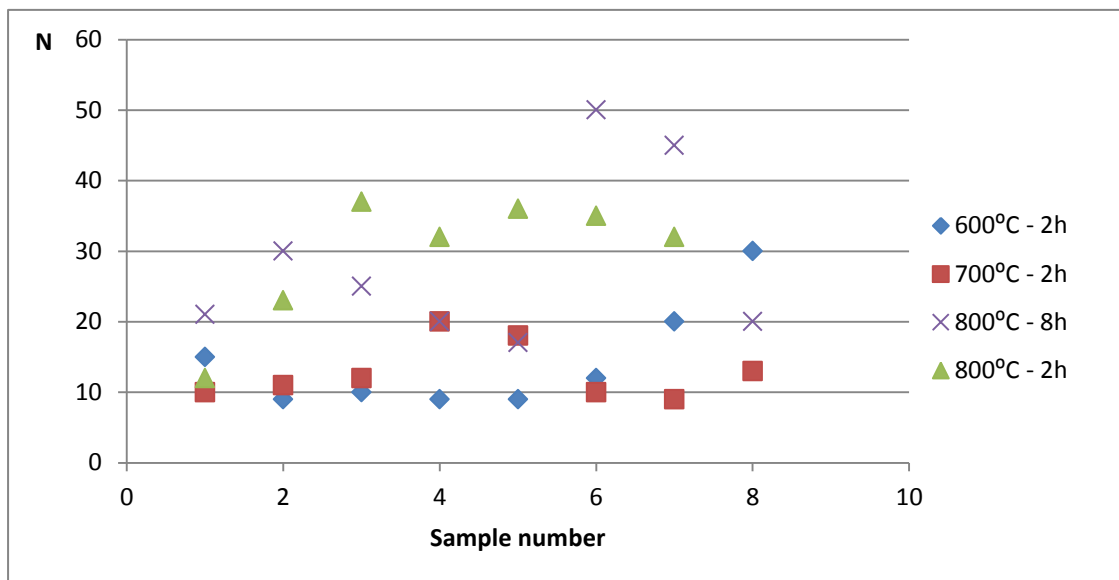


Fig 27: Comparison between samples with different oxide layer



Fig 28: Corrosion problems



After controlling the influence of the oxide layer in the test, the influence of temperature and the influence of biomass ash composition will be studied. Tests have been done using KCl,  $K_2SO_4$ , and straw fly ashes:

-KCl: Tests have been done at 600°C, 700°C, 730°C and 750°C. At 600°C the salt layer was not sintered and the metal blocks were not glued so the forces were small. At 700°C an important grade of sintering is observed reaching forces of 33N, same result as the tests at 730°C. At 750°C the salt layer was melted, reaching forces of 100N and suffering a different type of break up, not in the oxide layer. Knowing that the oxide layer for KCl breaks near 30N, and now forces of 100N have been observed the oxide layer must have reacted with the salts forming a stronger layer.

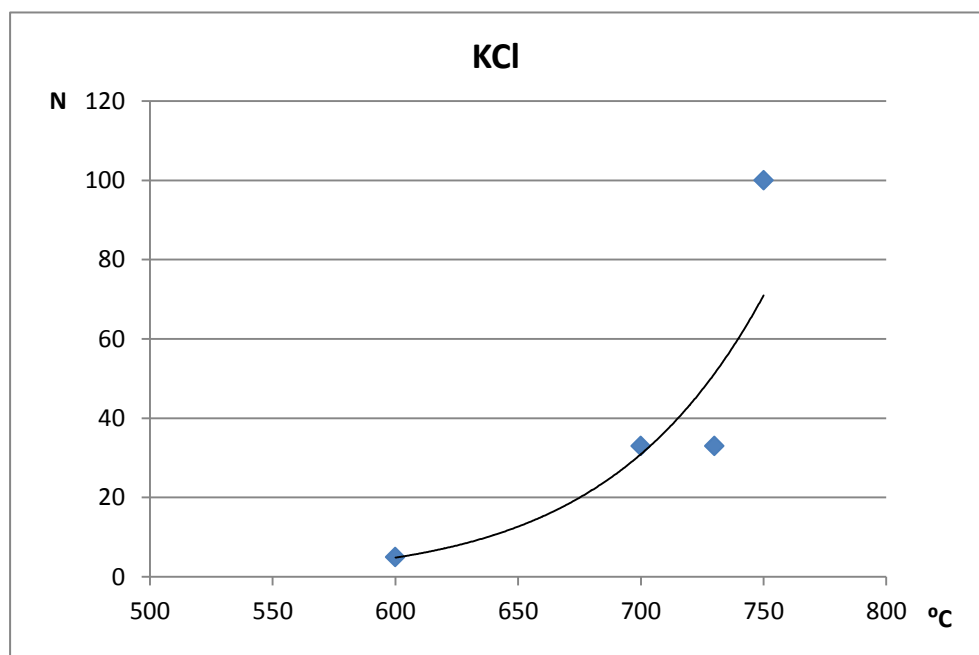


Fig 29: Force as a function of temperature with a KCl salt layer

-  $K_2SO_4$ : Tests have been done at 700°C and 750°C. The salt layer did not sinter at either of the temperatures.

- KCl (50%) +  $K_2SO_4$  (50%): Tests have been done at 650°C, 660°C, 670°C and 700°C. At 650°C the salt layer was not sintered and the metal blocks were not glued. At 660°C the salt layer is sintered and the force needed to break the sample is 80N. This force is also higher than the needed force to break the oxide layer, what means that there was a reaction between the oxide layer and the salts. At 670°C and 700°C the oxide layer was melted and the bond was not possible to break because forces exceeded 200N.

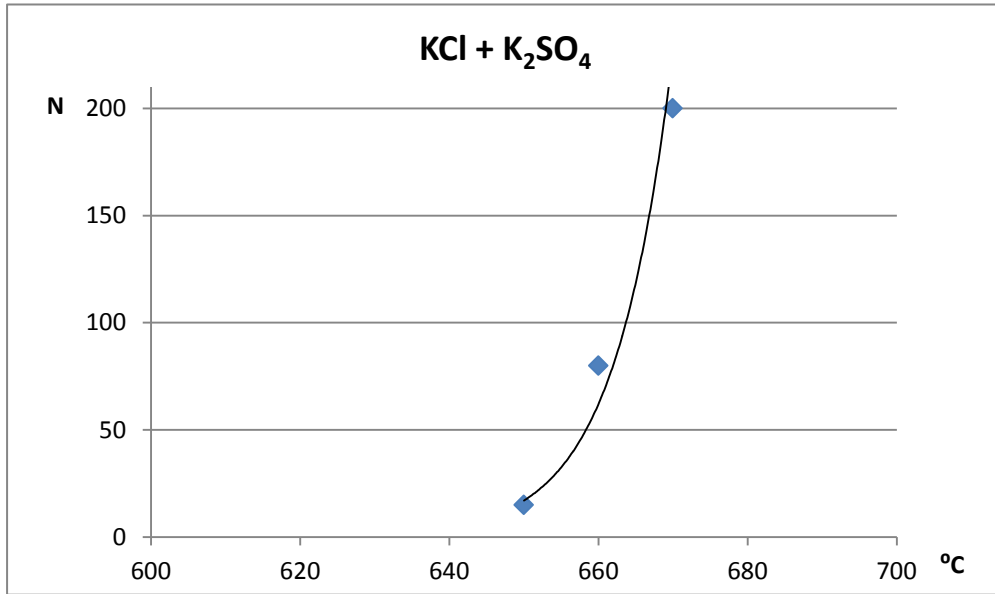


Fig 30: Force as a function of temperature with a KCl + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salt layer

- Fly ash: Tests have been done at 600°C, 620°C and 650°C. At 600°C the salt layer began sintering. At 620°C the salt layer is sintered and the force needed to break the sample is 145N. In both cases, as it happened with other salt layers, the force is also higher than the needed force to break the oxide layer. At 650°C the salt layer was melted and the bond was not possible to break because forces exceed 200N.

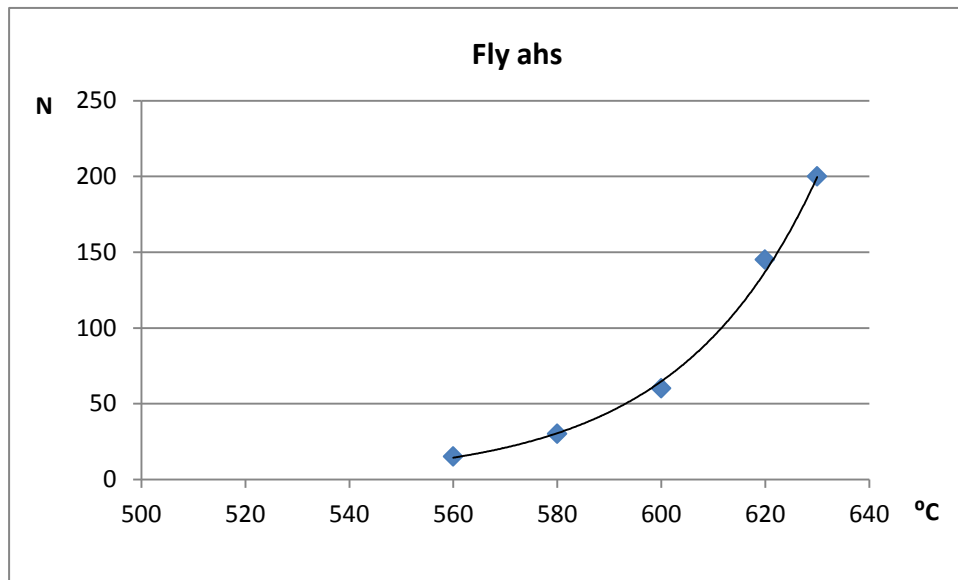


Fig 31: Force as a function of temperature with a fly ash layer

## 8. Conclusions

Knowing that this is the first research on the strength of biomass ash deposit, the importance of this study is to develop a study method. A way to simulate the conditions in a boiler has been developed. Processes in boiler are very complex and changing, and for its study in a laboratory they must be simplified. This study will be a background for future researches.

The purpose of this study was initially to study the properties of the inner salt layer of the deposit, because it was thought that this salt layer leads the process of debonding. It has been observed that the oxide layer on the tubes has an important influence in shedding, especially at low sintering temperatures. At low sintering temperatures, i.e. 700°C for KCl layer, the strength of the oxide layer leads the break up process because its strength is smaller than the strength of the salt layer. Due to the importance of the oxide layer the steel used to construct the boiler will have to be chosen according with the properties of its oxide layer.

At higher sintering temperatures the force needed to break up the samples increase very fast, there is a small interval where the temperature is critic. Because of this small interval it is really difficult to control the properties of the bond between the tube and the deposit. In this interval it has also been observed a change on the type of break up, what means that a chemical reaction takes place between the oxide layer and the salts.

The composition of biomass ash is another important factor, and it must be taken into account for the construction of the boiler. It has been observed how the biomass ash composition influences the melting behavior. The lower melting point was met in the case of the fly ashes and the highest for  $K_2SO_4$ .

## 9. Problems with the set-up

With the aim of avoid same problems in future experiments and set ups, the problems and obstacles that have been gotten over will be explained in this section.

One of the bigger and more recurrent problems have been the insulate walls used to protect the heating elements. The insulation material did not endure the high temperatures reached into the oven causing the failure of the walls. After some tests the insulate material become to melt causing the break of the heating elements that they are supposed to protect.

Another obstacle was the fact that the samples were not fixed properly to the oven and sometimes they moved during the test. This problem has been solved by adding new insulate pieces into the oven.

The flow of gas inside the oven was replaced from nitrogen to air trying to obtain a homogeneous oxide layer.

Initially the intention was to work with the same steel that is used in tube boilers, but due to its high price the experiments were realized with stainless steel SS304. This steel does not endure high temperatures because it suffers important corrosion problems. That is why after oxidation only the samples in good conditions were used.

Another important problem was the heterogeneous temperature distribution inside the oven. There is a difference of 20°C depending on the sample position inside the oven, so more temperature probes were installed inside the oven.

As it was explained in section 6.2, there is an important problem in the heating up process. There is a big delay between the temperature in the central room of the oven and

the temperature in the heating elements. So until the sensor does not reach the programmed temperature the heating elements keep working with all power.

After making powder out of the salts, mechanical arm was not able to break the sample because the sensor limit the maximum force up 200N, so new block had to be manufactured.

There is also a problem with the salt layer. It is really hard to have the same salt layer with same properties in all samples so a solution could be to make a cut in the metal block for the salt layer. In this manner it is only necessary to fill the hollow with powder, and it will be always the same.

## 10. Future work

New experiments could be done after this first part of research:

- Continue studying the relation between the temperature, the force and the type of break up.
- Continue studying the results for different temperature profiles.
- Try to simulate a real deposit with several salt layers.
- Make an artificial fly ash and study the differences and similarities with real fly ash.

Before continue with the study of the strength of biomass ashes, a different and more efficient set up should be developed. Instead of the actual mechanism that acts from one side pushing the walls, other system pulling the sample from the top of the oven should work better. So in this way the real strength of the bond will be known.

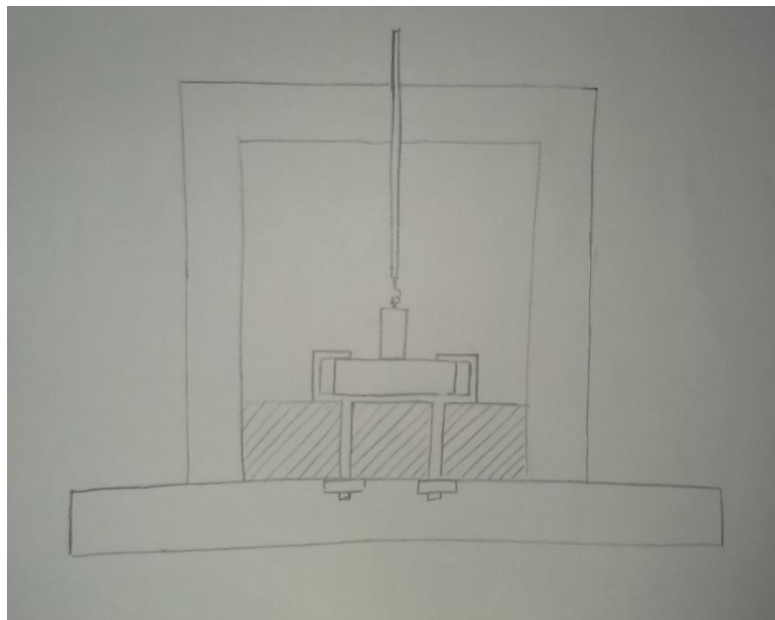


Fig 32: New proposed set up.

As in can be observed in Figure 32, with this new system the samples get completely fixed to the oven. The damage against the protective walls is also solved because now the arm does not push them.

## References

1. Saidur R, Abdelaziz E, Demirbas A, Hossain M, Mekhilef S. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011;15(5):2262-89.
2. Jensen PA, Shafique Bashir M, Wedel S, Jappe Frandsen F, Wadenbäck J, Pedersen ST, Dam-Johansen K. Characterization and quantification of deposits build up and removal in straw suspension fired boilers. *Characterization and Quantification of Deposits Build Up and Removal in Straw Suspension Fired Boilers* 2013.
3. Spliethoff H. *Power generation from solid fuels*. Springer; 2010. .
4. Berg A. *Revista celulosa y papel*. .
5. Zevenhoven M. *The utilisation of biomass ash*. Åbo Akademi; 2001. .
6. Flagan RC, Taylor DD. Particle formation in combustion. In: *Symposium (international) on combustion*. Elsevier; 1981. .
7. Bryers RW. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 1996;22(1):29-120.
8. Zbogar A, Frandsen F, Jensen PA, Glarborg P. Shedding of ash deposits. *Progress in Energy and Combustion Science* 2009;35(1):31-56.
9. Kaliazine A, Cormack D, Ebrahimi-Sabet A, Tran H. The mechanics of deposit removal in kraft recovery boilers. *J Pulp Paper Sci* 1999;25(12):418-24.
10. Tran H, Barham D, Reeve D. Sintering of fireside deposits and its impact on plugging in kraft recovery boilers. *Tappi J* 1988;71(4):109-13.
11. Andersen KH. Deposit formation during coal-straw co-combustion in a utility PF-boiler. 1998.
12. Jensen PA, Stenholm M, Hald P. Deposition investigation in straw-fired boilers. *Energy Fuels* 1997;11(5):1048-55.
13. Hansen LA, Nielsen HP, Frandsen FJ, Dam-Johansen K, Hørlyck S, Karlsson A. Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler. *Fuel Process Technol* 2000;64(1):189-209.
14. Li G, Li S, Xu X, Huang Q, Yao Q. Dynamic behavior of biomass ash deposition in a 25 kW one-dimensional down-fired combustor. *Energy Fuels* 2013.
15. Kaliazine AL, Piroozmand F, Cormack DE, Tran HN. Sootblower optimization II: Deposit and sootblower interaction. *Tappi J* 1997;80(11):201-7.

